

P. Thomas

1971

Tunnelspektroskopie an
GaAs(P)-und CdS(Se)-Mischkristallen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik

der Johann Wolfgang Goethe - Universität

Frankfurt am Main

von

Peter Thomas

aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main

1971



Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik
der J. W. Goethe-Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. H. Thomas

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. H. J. Queisser

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. J. Treusch

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 12. 1971

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über Tunnelmessungen an Mischkristallen CdS(Se) und GaAs(P) berichtet. Es standen im Fall CdS(Se) die Konzentrationen 3%, 5%, 10%, 25% und 50% zur Verfügung. Es zeigt sich, daß bei 3% und bei 10% CdSe Gehaltes die theoretisch vorhergesagten Linienformen nicht mit den Experimenten übereinstimmt. Es wird angenommen daß für die angegebenen Kristalle das Migdal-Theorem nicht voll gültig ist, sondern daß Mehrfachprozesse mit Phononen Beiträge zur Selbstenergie liefern.

Im Falle von GaAs(P) liefern die Meßergebnisse einige Gründe für das Auftreten von Intraband-Übergängen zwischen dem Γ - und dem X-Minimum unter Zuhilfenahme von Zonenrandphononen.

CdS(Se) und GaAs(P)

1. GaAs(P) 2.25

2. CdS(Se) 2.27

Tabelle 1 (Phononenenergien des reinen Halbleiters) 2.29

Literaturverzeichnis 2.31

Bildteil 2.33

Inhaltsverzeichnis

=====

I. Einführung	S. 1
II. Experimenteller Teil	
1. Der apparative Aufbau	S. 3
2. Probenherstellung	S. 6
III. Einfluß der elektronischen Selbstenergie auf den Tunnelstrom	S.10
IV. Ergebnisse der Messungen an GaAs(P)- und CdS(Se)-Mischkristallen	
1. Phononen in Mischkristallen	S.14
2. Diskussion der Ergebnisse der Messungen an GaAs(P), Phononen	S.15
3. Messungen am CdS(Se)-System	S.16
V. Weitere Ergebnisse bezüglich der Systeme CdS(Se) und GaAs(P)	
1. GaAs(P)	S.25
2. CdS(Se)	S.27
Tabelle 1 (Phononenenergien der reinen Halbleiter)	S.29
Literaturverzeichnis	S.31
Bildteil	S.33

I. Einführung

Die ersten Experimente, die den Tunneleffekt als Mittel der Spektroskopie benutzten, waren die Messungen von Giaever⁽¹⁾: Er untersuchte die Energielücke von supra-leitendem Blei in einer Al-Al₂O₃-Pb Anordnung.

Hiermit wurden zugleich die Akzente für die spätere Entwicklung in der Tunnelspektroskopie gesetzt. Im Vordergrund folgender Untersuchungen standen einerseits die Ein- und Vielteilchenanregungen der beteiligten Materialien, andererseits aber auch der Ausbau des Zener-schen⁽²⁾ Modells, das zur Erklärung der Strom-Spannungs-Charakteristik hochdotierter p-n-Übergänge, die 1957 von Esaki⁽³⁾ erfunden worden waren, herangezogen wurde.

So ist es z.B. gelungen, Vielteilchen-Effekte sowohl in Supraleitern als auch in Halbleitern mathematisch zu beschreiben. Hierbei hatte die Methode der Greenschen Funktionen einen nicht unwesentlichen Anteil. Besondere Beachtung bei experimentellen Untersuchungen fand von Anfang an die Elektron-Phonon-Wechselwirkung sowohl im Supraleiter - hier gestattet die Tunnelspektroskopie die Ermittlung der renormalisierten Elektronen-Zustandsdichte - als auch in normalleitenden Elektroden, wo die Wechselwirkung des Leitungselektrons mit Longitudinal optischen Phononen den Tunnelstrom deutlich beeinflussen^(4,5)

Zu den anfänglich üblichen Tunnelstrukturen wie p-n-Diode und Metall-Isolator-Metall-Anordnung (MIM) sind die Metall-Isolator-Halbleiter (MOS)⁽⁶⁾ Diode sowie die Schottky-Barriere⁽⁷⁾ getreten. Hiervon zeichnet sich die Schottky-Diode durch zwei Tatsachen aus: (a) das technologisch relativ einfache Herstellungsverfahren bedingt größere Sicherheit in der Reproduzierbarkeit (dies gilt nicht im Vergleich zur MIM-Anordnung, s. Knorr⁽⁸⁾).

(b) die Parameter der Struktur sind experimentell relativ leicht zugänglich und der Potentialverlauf der klassisch verbotenen Zone ist gut bekannt. Dies ist der Grund dafür, daß wichtige neue theoretische Aussagen für den Tunneleffekt in Halbleitern in dieser Anordnung untersucht werden.

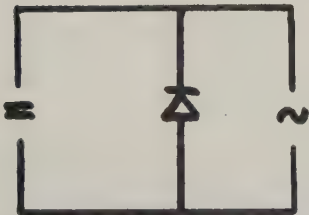
Hierbei sind nun an Materialien Halbleitermischkristalle in zweifacher Weise interessant. Zum einen besteht hiermit die Möglichkeit, wichtige Kenngrößen der reinen Stoffe zu variieren (z.B. Energien der Phononen, Energielücke des Halbleiters). Zum anderen können neue experimentelle Bedingungen geschaffen werden, die sonst nur unter großem Aufwand möglich sind (z.B. die Verschiebung relativer Minima der Elektronischen Leitungsbänder). In dieser Arbeit sollen nun die Ergebnisse der Untersuchungen an zwei Mischkristallsystemen, nämlich $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ und $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ mit Hilfe des Tunneleffektes in der Schottky-Anordnung wiedergegeben werden.

II. Experimenteller Teil

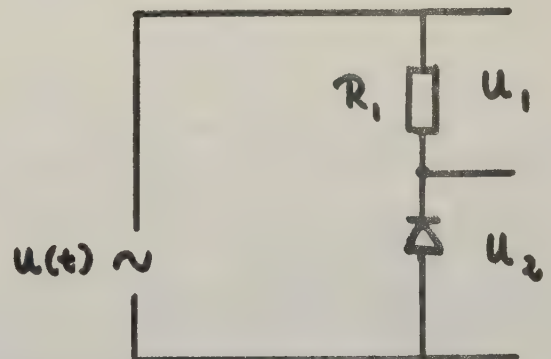
1.) Der apparative Aufbau:

Das Ziel der Messung ist die Aufnahme der Strom-Spannungs (I-V)-Kennlinie der zur Untersuchung stehenden Dioden. Dabei sind besonders Nichtlinearitäten dieser Kennlinie interessant. Da diese meist nur wenige Prozent der gesamten Charakteristik ausmachen, ist es wichtig, die Ableitungen dV/dI und d^2V/dI^2 zu ermitteln, die mit einer Lock-in-Technik aufgenommen werden. Der genaue Aufbau ist schon mehrfach beschrieben worden, z.B.⁽⁹⁾.

Hier sollen nur die Aspekte erwähnt werden, die speziell für die vorliegenden Ergebnisse von Belang sind. Das Prinzip dieser Meßmethode besteht darin, daß an die zu messende Diode eine variable Gleichspannung angelegt wird und ein Wechselstrom sehr kleiner, aber konstanter Amplitude überlagert wird.



Figur 1



Figur 2

Alternativ kann auch eine konstante Wechselspannung benutzt werden, dann stellt sich ein vom Diodenwiderstand abhängiger Strom ein. In Figur 1 ist das Meßprinzip dargestellt.

Es soll berechnet werden, welcher Strom bei den Frequenzen ω und 2ω durch die Diode fließen, wenn eine konstante Wechselspannung $U(t) = U_0 \cos \omega t$ an die Reihenschaltung des Widerstandes R_1 und die Diode angelegt wird, wie in Figur 2 dargestellt.

Es gilt dann:

$$U_1(t) = i(t)R_1$$

$$U_2(t) = Ki(t) + Li^2(t)$$

Für die Abhängigkeit $U_2(i(t))$ soll eine Entwicklung bis zum quadratischen Glied in i genügen. Dann erhält man:

$$i(t) = -\frac{K + R_1}{2L} \pm \sqrt{\left(\frac{K + R_1}{2L}\right)^2 + \frac{U_0}{L} \cos \omega t} \quad (1)$$

Gesucht sind nun die Fourier-Koeffizienten des Stromes bei ω und 2ω ; d.h. der Strom durch die Diode wird dargestellt durch

$$i(t) = \bar{I} + a_1 \cos \omega t + a_2 \cos 2\omega t + \dots$$

Mit den Abkürzungen $A = K + R_1$ und $B = U_0 4L$ wird das allgemeine Glied a_ν obiger Reihe

$$a_\nu = \frac{\omega}{\pi} \frac{1}{2L} \int_0^{\frac{\pi}{\omega}} dt \cos(\nu \omega t) \sqrt{A^2 + B \cos \omega t} \quad (2)$$

$$= \frac{\omega}{\pi} \frac{1}{\sqrt{A^2 + B}} \left\{ \sum_{s=1}^{\infty} h^{2s} \frac{(-1)^{s+1} \Gamma(2s+1) \Gamma(2s-1)}{2^{4s-1} \Gamma(s) \Gamma(s+1) \Gamma(s+n+1) \Gamma(s-n+1)} \right\}$$

wobei $h^2 = \frac{2B}{A^2 + B}$ Nach Umformung erhält man:

$$a_1 = \frac{B}{4L(A^2 + B)^{3/2}} \quad , \quad a_2 = \frac{B^2}{32L(A^2 + B)^{5/2}} \quad (3)$$

Wenn die Reihe in (2) durch das 1. bzw. 2. Glied approximiert wird. Aus a_1 ersieht man wegen $R_1 \ll K$ und

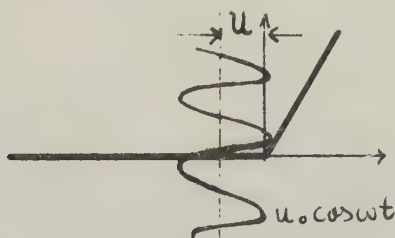
$$a_1 = \frac{U_0}{(K^2 + 4U_0 L)^{3/2}} \quad ,$$

daß für $U_0 \rightarrow 0$ $a_1 \rightarrow U_0 / K$.

Das Ergebnis zeigt, einerseits, daß neben der gesuchten

Ableitung (K ist ja der differentielle Widerstand der Diode) zugleich alle höheren Differentialquotienten im Stromanteil bei der Frequenz ω auftauchen, zum anderen daß die Wechselspannungsamplitude U_0 möglichst klein gehalten werden muß, um überwiegend die gewünschte Ableitung zu erhalten.

Das Auflösungsvermögen der Apparatur wird in der ersten Ableitung im allgemeinen mit V/U_0 angegeben⁽¹⁰⁾. Für die zweite Ableitung kann unter der Voraussetzung einer idealen Diodenkennlinie ebenfalls die Auflösung ermittelt werden (s. Figur 3).



Figur 3

Hierzu ist der Fourier-Koeffizient des Stromes i_2 zu berechnen, wenn die Vorspannung $-U$ und die Wechselspannung $U_0 \cos \omega t$ anliegen. Es ergibt sich (die Durchführung der Rechnung wird hier nicht wiedergegeben), daß der Fourier-Koeffizient gerade auf die Hälfte seines Maximalwertes absinkt, wenn das Verhältnis $U/U_0 = 0.62$ beträgt. Das bedeutet, daß zwei Nichtlinearitäten in der Kennlinie in einem relativen Abstand der angegebenen (0.62) Größe noch aufgelöst werden.

Die Messungen selbst wurden in einem Glas-Immersions-Kryostaten durchgeführt, der mit μ -Metall elektromagnetisch abgeschirmt war. Temperaturen unter 4° K wurden durch Abpumpen der He-Atmosphäre im Kryostaten erreicht.

Die optischen Messungen zur Ermittlung der Barrierenhöhe der Schottky-Dioden erfolgte mit Hilfe eines Prismen-Monochromators. Der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt Mittelwertrechner wurde zur Bestimmung der Strom-Spannungskennlinie der Dioden benutzt.

2. Probenherstellung

Die GaAs(P)-Mischkristalle, die zur Messung verwendet wurden, sind freundlicherweise von Prof. M. Pilkuhn zur Verfügung gestellt worden⁽¹¹⁾. Es handelt sich hierbei um je eine Probe

$$\text{n-GaAs}_x\text{P}_{1-x} \text{ mit } n = 1.9 \cdot 10^{18} \text{ (Te)} \\ x = 0.60$$

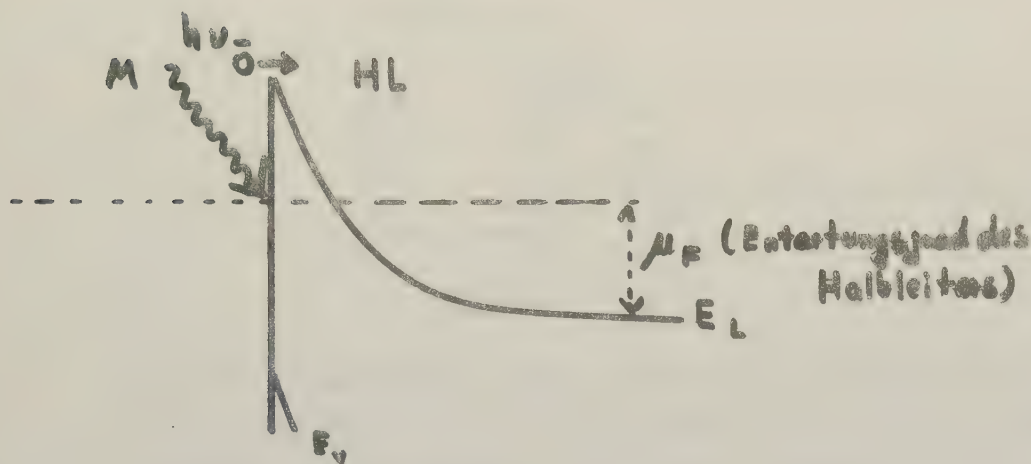
und

$$\text{n-GaAs}_x\text{P}_{1-x} \text{ mit } n = 1.9 \cdot 10^{18} \\ \text{und } x = 0.50 \text{ (Te)}$$

Aus den Kristallen wurden Schottky-Dioden hergestellt. Das geschah durch chemische Vorbehandlung (Ätzen, Polieren) und anschließendes Aufdampfen von Palladium. Ohmsche Kontakte und die Kontaktierung des Palladium-Punktes ($200 \mu\text{m} \varnothing$) erfolgten in derselben Weise wie bei der Herstellung der GaAs/Pd-Dioden, die in der Arbeit P. Thomas und H.J. Queisser⁽¹²⁾ ausführlich beschrieben wurde. Zur Bestimmung wichtiger Parameter, wie Barrierenhöhe der Schottky-Diode und Entartungsgrad des Halbleiters, wurden die Photospannung in Abhängigkeit der Wellenlänge des auffallenden Lichtes⁽¹³⁾ und die Photolumineszens der Kristalle gemessen⁽¹⁴⁾. Hierbei zeigte sich, daß nicht ohne weiteres der Photoeffekt an hochdotierten Halbleiter-Schottky-Dioden zur Barrierenhöhen-Bestimmung herangezogen werden kann.

Die Methode setzt nämlich voraus, daß das auffallende Licht im wesentlichen Elektronen des Metalls freisetzt, und erst bei Erreichung der (bekannten) Energie der Energielücke E_g des Halbleiters Elektronen aus Valenzband befreit, ^{dem}

die dann dem vorhandenen Felde folgend, einen Beitrag zur Photospannung machen. Bei einem entarteten HL, der hier vorliegt, jedoch, können im gleichen Energieintervall des Lichtes nämlich $V_B + 3kT \leq h\nu < E_g$ auch Elektronen aus dem HL gehoben werden, die jedoch zum Teil eine Gegenspannung aufbauen.



Figur 4

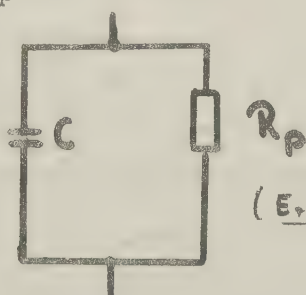
Dies kann durch Anlegen einer Vorspannung V_S in der Weise kompensiert werden, daß das Fermi-Niveau des HL relativ zum Fermi-Niveau des Metalls abgesenkt wird. Dann bliebe der Bereich $V_B + 3kT \leq h\nu < V_B + V_S$

zur Messung übrig.

Um aber eine genügende Zahl von Meßpunkten zu erhalten, muß eine Spannung angelegt werden, die den dynamischen Widerstand der Diode so stark herabsetzt, daß eine Messung der Photospannung schwierig wird. Hinzu kommen noch weitere Effekte, die das Ergebnis verfälschen, so z.B. die Tatsache, daß Elektronen mit einer Energie $< V_B$ schon eine Photospannung machen können, da sie ja bei einem entarteten HL durch die Barriere tunneln können⁽¹⁵⁾.

Ferner können tiefe Störstellen das Ergebnis verfälschen⁽¹⁶⁾.

Eine genaue Bestimmung von V_B mit Hilfe von Kapazitätsmessungen war ebenfalls nicht möglich, da der Meßbereich der zur Verfügung stehenden Geräte nicht an das Verhältnis R_p zu C der Diode angepaßt werden konnte.



(Ersatzschaltbild der Diode)

Figur 5

Die Lumineszenzmessungen ergaben, daß ein ausreichender Entartungsgrad vorlag. Dies wurde unterstützt durch die Tunnelmessungen, deren Ergebnisse später (S. 15) noch ausführlich beschrieben werden.

Zur Messung des Mischkristallsystems $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ lagen Proben mit $x = 0.97$, $x = 0.95$, $x = 0.90$, $x = 0.75$, $x = 0.50$ zur Verfügung. Um eine Ladungsträgerkonzentration von etwa $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ zu erreichen, wurden die Kristalle mit Indium dotiert. Bei einigen Proben traten jedoch Cd-Leerstellen auf. Diese wurden im Cd-Dampf von einem Druck von $\sim 1 \text{ atm}$. bei 900°C ausgeheilt (Dauer der Behandlung: ca. 24 h.). Die Kristalle wurden im Röntgenstrahl orientiert und anschließend gesägt, so daß Proben von etwa $2 \times 3 \times 4 \text{ mm}$ vorlagen.

Die Weiterbehandlung der Kristalle erfolgte in einem Rezipienten, wo bei einem Druck von ca. $3 \text{ bis } 5 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ Indium aufgedampft wurde. Hierdurch wurden zwei Flächen der Probe kontaktiert. Diese Indium-Schichten genügen als Ohmsche Kontakte, da die Austrittsarbeit von Indium kleiner ist als die von CdS. Daher ist der Indium-CdS-Kontakt nicht sperrend. Die kontaktierten Flächen

verlaufen parallel zur C-Achse. Um möglichst saubere Oberflächen zu erhalten, wurden die CdS(Se) - Klötzchen im Strahl verdampfenden Goldes bei einem Restvakuum von 2 bis $3 \cdot 10^{-6}$ Torr gespalten. Das Gold, aus einem Molybdän-Schiffchen verdampfend, bedeckte die frische Spaltfläche, die senkrecht zur C-Achse verlief, in Form von kreisförmigen Flecken von $200 \mu\text{m}$ Durchmesser. Dies wurde durch eine Maske erreicht, die vor dem Kristall angebracht war. Der Spaltvorgang wurde mit einer Rasierklinge durchgeführt, die mit Hilfe eines in den Rezipienten hineinführenden Drehstabes gespannt wurde.

Wegen der schon erwähnten hohen Austrittsarbeit von CdS(Se) es nicht möglich, bei den Konzentrationen von 3%, 5%, 10% und 50% einen Supraleiter als Schottky-Kontakt aufzudampfen. Bei der Konzentration von 25% CdSe liegt jedoch eine besondere Situation vor. Das Material wird mit steigendem Se-Gehalt homöopolarer. Das bedingt eine zunehmende Unabhängigkeit der Barrierenhöhe vom aufgedampften Metall. Andererseits nimmt die Barrierenhöhe gleichzeitig ab (s. Mead¹³), da die Austrittsarbeit von CdSe gegenüber dem Vakuum noch höher ist als bei CdS.

Bei der Mischkristallzusammensetzung von 25% CdSe und 75% CdS ist eine relativ starke Barrierenunabhängigkeit vom Metall, verbunden mit genügender Höhe, zu beobachten. Daher ist es möglich gewesen, mit diesen Proben Supraleiter/Halbleiter-Schottky-Kontakte herzustellen. Als Metall wurde hier aus Gründen der Einfachheit (hohe Sprungtemperatur) Zinn gewählt.

Die Schottky-Dioden wurden anschließend in einen Halter gespannt, der beide Ohmsche Kontakte unabhängig berührte und somit dem eigentlichen Schottky-Kontakt zusammen eine Dreipunkt-Meßmethode gestattete.

Die Metallflecken von $200 \mu\text{m}$ Durchmesser konnten unter einem Stereomikroskop mit einem Goldstempel kontaktiert

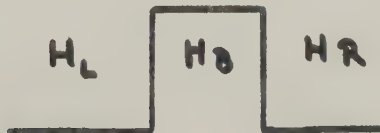
werden, der mit einer Beryllium-Kupfer-Feder auf den Kristall gedrückt wurde. Es wurden hierbei möglichst unverletzte Kristallflächen ausgewählt.

Das System wurde anschließend in den He-kryostaten eingebracht. Die Messungen erfolgten bei 4°K und tiefer ($\text{min. } 1,8^{\circ}\text{K}$).

III. Einfluß der elektronischen Selbstenergie auf den Tunnelstrom

Nach der Entwicklung der Theorie des Tunnelstromes nach einem heuristischen Ansatz von Cohen, Falicov und Phillips durch Duke et al.⁽¹⁷⁾ sind weitere Ansätze gemacht und weitergeführt worden⁽¹⁸⁾. In der Theorie von Duke wird der Hamiltonoperator, der zur Berechnung des Tunnelstromes benutzt wird, aufgespalten in drei Teile:

$$H = H_L + H_R + H_B \quad (1)$$



Figur 6

Es wird angenommen, daß diese Aufspaltung auch in der Schreibweise der zweiten Quantisierung möglich ist.

Der Tunnelstrom wird dann als lineare Antwort ("linear response formalism") der linken und rechten Seite auf den Operator H_B ermittelt. Effekte der elektronischen Selbstenergie werden hierbei als in der linken bzw. rechten Elektrode lokalisiert angenommen.

Der Ansatz von Appelbaum und Brinkman läßt eine räumlich variable Selbstenergie zu.

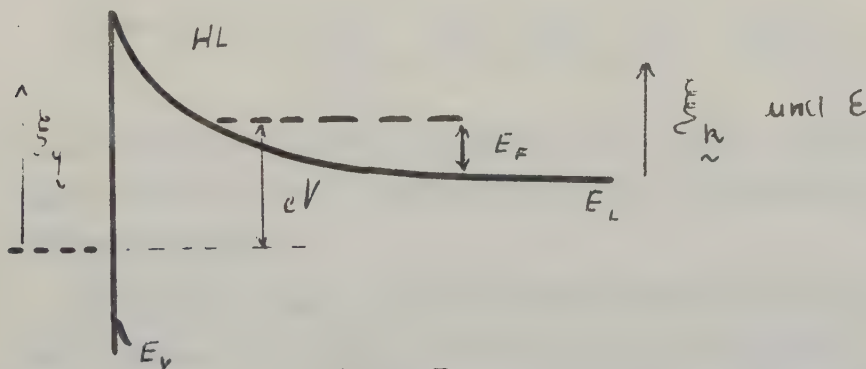
Von Davis konnte gezeigt werden, daß das Modell von Duke jedoch eine gute Näherung ist und den Einfluß der

Selbstenergie auf die Tunnelcharakteristik recht gut beschreibt. Eine quantitative Aussage mit Hilfe der Appelbaum-Prinkman-Theorie, die eine räumlich veränderliche Selbstenergie impliziert, ist bisher nicht erfolgt. So wurde im Verlauf dieser Arbeit durchweg die Theorie von Davis und Duke⁽²⁰⁾ verwendet. Es muß jedoch betont werden, daß Teile der Ergebnisse dieser Arbeit bei quantitativer Anwendung der erweiterten Theorie anders lauten könnten.

Der Tunnelstrom von der Halbleiter (HL)-Elektrode zur Metallelektrode einer Schottky-Diode ist in diesem Modell gegeben durch folgenden Ausdruck:

$$I \sim \sum_{\vec{k}, q} |\Lambda_{\vec{k}, q}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon [f(\varepsilon) - f(\varepsilon + eV)] \delta(\varepsilon - \xi_{\vec{k}} + eV) \operatorname{Im} G^R(\xi_{\vec{k}}, \varepsilon) \quad (2)$$

Hierin bedeuten: $|\Lambda_{\vec{k}, q}|^2$ die Durchtrittswahrscheinlichkeit durch die Barriere, $f(\varepsilon)$ die Fermifunktion bei $T=0$, eV die angelegte Vorspannung, $\operatorname{Im} G^R(\xi_{\vec{k}}, \varepsilon)$ die retardierte Einteilchen-Green's-Funktion in der Halbleiterelektrode. Ferner wurde benutzt: $\xi_{\vec{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m^* - E_F$ (k : Impuls auf der rechten Seite)



Figur 7

Unter der Annahme, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Barriere unabhängig von der Vorspannung ist, erhält man bei $T=0$ für die erste Ableitung dI/dV :

$$\frac{dI}{dV} = \frac{2e^2 A}{\pi \hbar} \int_{-E_F}^{\infty} d\xi_{\tilde{k}} \operatorname{Im} G^R(\xi_{\tilde{k}}, -eV) \left(\frac{d^2 k_{\parallel}}{(2\pi)^2} \right) D(k_{\parallel}, \xi_{\tilde{k}}, 0) \quad (3)$$

Dabei wurde die Randbedingung benutzt:

$$|\Lambda_{\tilde{k}, q}|^2 \equiv \delta_{k_{\parallel}, q_{\parallel}} D(k_{\parallel}, \xi_{\tilde{k}}, \xi_q) / (2\pi)^2$$

Als einfaches Modell für die Tunnelwahrscheinlichkeit D kann im Falle des Metall-Halbleiter-Kontaktes der Ausdruck

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^* E_0}\right) \quad (4)$$

benutzt werden.

Daraus wird schließlich

$$\frac{dI}{dV} \sim \int_{-E_F}^{\infty} d\xi_{\tilde{k}} \operatorname{Im} G(\xi_{\tilde{k}}, -eV) [1 - \exp(-(\xi_{\tilde{k}} + E_F)/E_0)] \quad (5)$$

Normierungskonstanten sind weggelassen worden. Für den Imaginärteil der retardierten Greenschen Funktion gilt allgemein wegen der Dyson-Gleichung:

$$\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G(\xi_{\tilde{k}}, \epsilon) = \frac{\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \Sigma(\xi_{\tilde{k}}, \epsilon)}{[\xi_{\tilde{k}} - \epsilon + \operatorname{Re} \Sigma(\xi_{\tilde{k}}, \epsilon)]^2 + \operatorname{Im}^2 \Sigma(\xi_{\tilde{k}}, \epsilon)} \quad (6)$$

Diese Spektraldichtefunktion wird eine exakte δ -Funktion für den Fall verschwindenden Imaginärteils der Selbstenergie.

Die Physik der Elektron-Phonon-Kopplung ist in $\Sigma(k, \epsilon)$ entm. Im allgemeinen gilt hierfür die Beziehung:

$$\Sigma = i \int |V(q)|^2 G(k-q) D(q) \Gamma(k-q, k, q) \quad (7)$$

Es bedeuten: $V(q)$ das Elektron-Phonon-Matrix-Element; im Falle polarer Kopplung handelt sich hierbei um die sog. Fröhlich-Wechselwirkung, $G(k-q)$ die volle Elektronen-Greens Funktion, $D(q)$ der Phononenpropagator und Γ die volle Vertex-Funktion.



Figur 8

Im allgemeinen wird bei der Berechnung von $G(k-q)$ die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in der sog. Random - Phase-Approximation berücksichtigt, während für $D(q)$ der freie Phononenpropagator benutzt wird.

Davis und Duke erhalten nun als wesentliche Teile für Σ im Falle polarer Kopplung

$$\text{Re } \Sigma = G(k, k_F) \ell_n \left| \frac{\omega_0 - \epsilon}{\omega_0 + \epsilon} \right| \quad (8a)$$

$$g_{\pm} = G(k, q = [2m^* \epsilon_{\pm} / \hbar^2]^{1/2})$$

$$\text{Im } \Sigma = -\pi [g_+(k, \epsilon) \Theta(-\hbar\omega_0 - \epsilon) \Theta(\epsilon_+) + g_-(k, \epsilon) \Theta(-\hbar\omega_0 + \epsilon)] \quad (8b)$$

$$G(k, q) = \frac{\alpha \hbar \omega_0}{4\pi} \left(\frac{\hbar\omega_0}{\epsilon_k + E_F} \right)^{1/2} \left\{ \frac{k_s^2}{k_s^2 + (k+q)^2} - \frac{k_s^2}{k_s^2 + (k-q)^2} + \ell_n \frac{k_s^2 + (k+q)^2}{k_s^2 + (k-q)^2} \right\}$$

Hierin bedeutet k_s der Thomas-Fermi-Impuls. α ist durch

$$\alpha = e^2 \left(\frac{m^*}{2\omega_0 \hbar^3} \right)^{1/2} \left[\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right]$$

gegeben (Polaronen-Kopplungskonstante), $\hbar\omega_0$ ist die Longitudinal optische (LO) Phononenenergie.

Die Autoren liefern außerdem einen Ausdruck für die polare Kopplung an eine "local mode"; dieser ist proportional $n_i^{1/2}$, der Störstellenkonzentration n_i .

IV. Ergebnisse der Messungen an GaAs(P) - und CdS(Se)- Mischkristallen

1. Phononen in Mischkristallen

Über das physikalische Verhalten von Phononen in Mischkristallen ist in vielen Arbeiten ausführlich berichtet worden^(21,22). An dieser Stelle sollen nur die Punkte erwähnt werden, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind.

Für beide Mischsysteme ist ein Zwei-Moden-Verhalten bezüglich der optischen Phononen zu erwarten, d.h. für jeden Bestandteil des Kristalls ist eine transversal optische und eine longitudinal optische Schwingung zu erwarten, die sich einerseits mit der Zusammensetzung energetisch gering verschiebt, andererseits aber vor allem je nach Komposition an Stärke zu- oder abnimmt. Dies ist durch Infrarot- und Raman-Messungen^(23,24) bestätigt worden. Es kann gezeigt werden⁽²⁵⁾, daß dieses Verhalten damit verknüpft ist, daß sich die optischen Zweige der Grundsubstanzen, die den Mischkristall bilden, nicht überlappen. Dafür wiederum ist notwendig, daß die Massen des Substituenden und des Substituenten relativ stark verschieden sind (P^{15} und As^{33}), so daß im Falle kleiner Konzentration eines Bestandteiles die entsprechende Anregungsenergie in einen Bereich fällt, wo die Einphononen-Zustandsdichte verschwindet. Im Falle des Ein-Moden-Verhaltens überlappen sich die Phononenzweige, und das Ergebnis bei Mischzusammensetzungen ist ein in der Stärke von der Komposition relativ unabhängiger Phononenzweig, der aber mit der Zusammensetzung energetisch stärker wandert als im anderen Falle. Die Übergänge hierbei sind fließende (Beispiel für Ein-Mode-Verhalten: $(Cd)_n(S)$). Fällt bei geringer Konzentration die Frequenz der Verunreinigung in einen Bereich, wo die Phononendichte des Wirtsgitters nicht verschwindet, so kann ein resonantes

Verhalten auftreten, so daß die Schwingung stark entlokalisiert ist (sog. "resonant band mode").

Fällt die Schwingung der Verunreinigung in einen Energiebereich, wo die Phononendichte der Wirtssubstanz gleich Null ist, dann ist diese lokalisiert (sog. "local mode" oder "gap mode"). Entscheidend dafür, daß eine lokalisierte oder eine resonante Schwingung vorliegt, ist neben dem Massenverhältnis der Substitutionsatome auch die Veränderung der Rückstellkräfte; ferner müssen im Falle der resonanten Schwingung Symmetriebetrachtungen herangezogen werden. Die beschriebenen Verhaltensmöglichkeiten treten im Bereich weniger Prozente des Substituenten auf.

2. Diskussion der Ergebnisse der Messungen an GaAs(P), Phononen

Wie oben schon erwähnt, können mit Hilfe des Tunneleffektes durch den Einfluß der Phononen auf die elektronische Selbstenergie die LO-Frequenzen ermittelt werden. Für reines GaAs ist hierüber schon berichtet worden⁽¹²⁾.

Die vorliegenden Messungen zeigen jedoch, daß lediglich die Wechselwirkung mit der LO-Bande des GaP-Anteiles im Tunnelstrom nachgewiesen werden kann (43 meV). Die Linienform der Struktur stimmt hier mit der Theorie von Davis und Duke (DD) überein. Auffallend ist ferner, daß das Fehlen jeglicher Struktur in der Spannungsrichtung, die einem Tunneln der Elektronen vom Metall in den Halbleiter hinein entspricht. Diese Tatsache ist schon früher bei GaAs-Dioden festgestellt worden⁽¹²⁾. Verantwortlich hierfür könnte die Herstellung der Dioden sein, in deren Verlauf der Palladium-Kontakt durch Ultraschall-Bonden mit einem elektrischen Anschluß versehen wurde. Diese Behandlung könnte eine Zerstörung der äußersten Kristallschichten zur Folge gehabt haben, so daß einerseits das Verhalten einer p-n-Struktur entstand (hier ist die LO-Struktur in "Sperrichtung" i.a. sehr schwach),

andererseits die Ankopplungsmöglichkeiten der Elektronen an Phononen über unelastische Streuung besonders verstärkt wurde. Entsprechend dieser Hypothese sind in der Kennlinie d^2V/dI^2 Nichtlinearitäten zu sehen, die als inelastisches Tunneln gedeutet werden können (z.B. bei der Energie der transversal akustischen Phononen). Insoweit unterstützen auch diese Messungen die Theorie der Nullpunktsanomalie von Duke, Silverstein und Bennett⁽²⁶⁾.

Als Erklärung für das Fehlen einer Replik bei der Energie der LO-Bande von GaAs können folgende Hypothesen dienen:

- (a) Die Stärke des Selbstenergieeffektes wird bestimmt durch die Kopplungskonstante α für polare Elektron-Phonon-Kopplung. Bei der vorliegenden Konzentration von 61% GaAs ist α so klein, daß eine Wechselwirkung um Größenordnungen schwächer ist als die Wechselwirkung mit dem stärker polaren Material GaP.
- (b) Die Theorie von DD setzt eine räumlich konstante Selbstenergie im Halbleiter voraus. Der oszillatorische Verlauf von Σ ⁽¹⁹⁾ könnte eine besondere Schwächung des Beitrages vom GaAs-Anteil zur Folge haben.

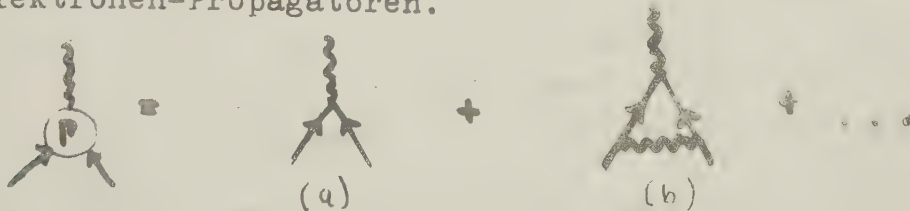
Eine Entscheidung über diese Annahmen konnte nicht getroffen werden, da keine Proben anderer Zusammensetzung zur Verfügung standen (das Material ist in hoher Dotierung äußerst schwer herzustellen, da die Wachstumsraten bei Zucht mit Hilfe von Gasphasentransport mit zunehmender Dotierung stark abnehmen).

3. Messungen am CdS(Se) - System

Auch bei diesem Mischkristall-System stand die Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Vordergrund.

In der Darstellung der elektronischen Selbstenergie durch den Graphen (s. Figur 8) ist die Vertex-Funktion Γ

durch einen Punkt angedeutet. Diese Vertex-Funktion ist eine Abkürzung für eine i.a. unendliche Summe von Diagrammen mit sonst gleichbleibenden Phononen- und Elektronen-Propagatoren.



Figur 9

Die Selbstenergie des Elektrons ist für entartete Halbleiter von Mahan und Duke⁽²⁷⁾ unter der Annahme berechnet worden, daß die Funktion Γ durch 1 zu ersetzen sei. Diese Näherung ist der Inhalt des Theorems von Migdal⁽²⁸⁾. In seiner Arbeit hat Migdal die Größenordnung der weiteren Diagramme abgeschätzt. Er erhält für den zweiten Term (b) den Ausdruck:

$$\frac{\lambda_0 i}{8\pi^2 p_0} \int_{\epsilon - \frac{\omega_0}{2}}^{\epsilon + \frac{\omega_0}{2}} d\epsilon_1 \int_{|p - p_1| < q_m} G_0(p_1 + \frac{q}{2}, \epsilon_1 + \frac{\omega}{2}) G_0(p_1 - \frac{q}{2}, \epsilon_1 - \frac{\omega}{2}) dp_1 \quad (1)$$

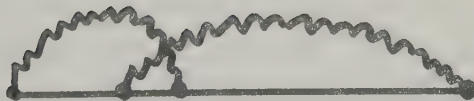
Hierin bedeuten G_0 die freie Greensche Funktion für Elektronen, λ_0 eine Konstante für die Elektron-Phonon-Kopplung und ω_0 die Phononenfrequenz beim zweifachen Fermiimpuls. Im weiteren Verlauf seiner Rechnung zeigt Migdal, daß die höheren Diagramme von der Größenordnung ω_0/E_F sind, d.h. ungefähr gleich dem Verhältnis der Phononenfrequenz zur Fermienergie. Dieser Quotient ist aber nur für Metalle wesentlich kleiner als 1 ($\approx 10^{-2}$). In einem Halbleiter, auch im Falle der Entartung sind die Frequenzen der optischen Phononen und der Fermienergie von gleicher Größenordnung.

Ein weiterer Teil der Aussage Migdals ist die Beschränkung der Integration (1) auf Werte des q-Raumes ω_0/k_F (k_F : Fermiimpuls)...

Hier sind zwei Feststellungen hinzuzufügen:

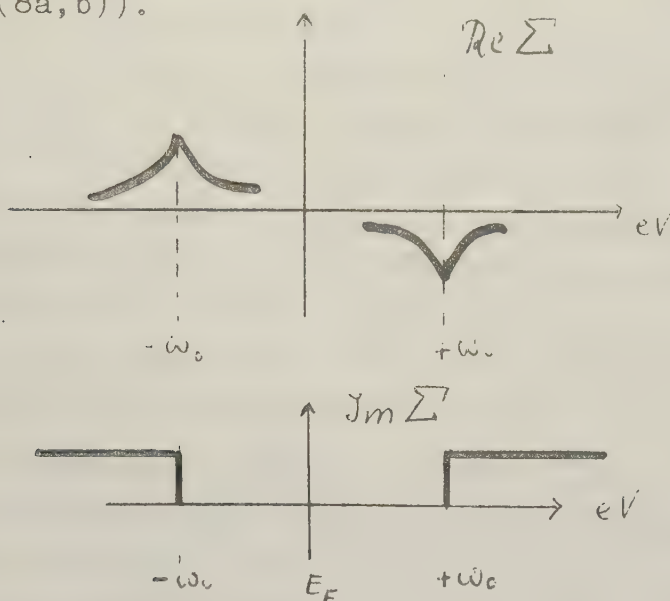
- (a) Der Quotient ω_c/k_F ist wiederum nur für Metalle klein, zumindest ist er für Halbleiter wesentlich größer, so daß die Beschränkung auf q-Werte größer als dieser Impuls einen weit kleineren Bereich der Brillouin-Zone für die Berechnung der Diagramme zur Verfügung stellen würde.
- (b) Bei Wechselwirkung der Elektronen mit optischen Phononen spielen gemäß dem Fröhlichschen Ausdruck für das Matrix-Element die langwelligen Phononen eine große Rolle.

Insgesamt kann daraus geschlossen werden, daß das Theorem von Migdal für entartete Halbleiter nicht voll gültig ist; es ist vielmehr zu erwarten, daß einige der bislang ausgeschlossenen Diagramme einen Beitrag zur Selbstenergie liefern können. Von besonderem Interesse sind hierbei Diagramme der Art, wie sie in Figur 10 dargestellt sind.



Figur 10

Der heuristische Ansatz für Π von Mahan und Duke⁽²⁷⁾ liefert das Resultat, das in Figur 11 dargestellt ist. (s. III.(8a,b)).



Figur 11

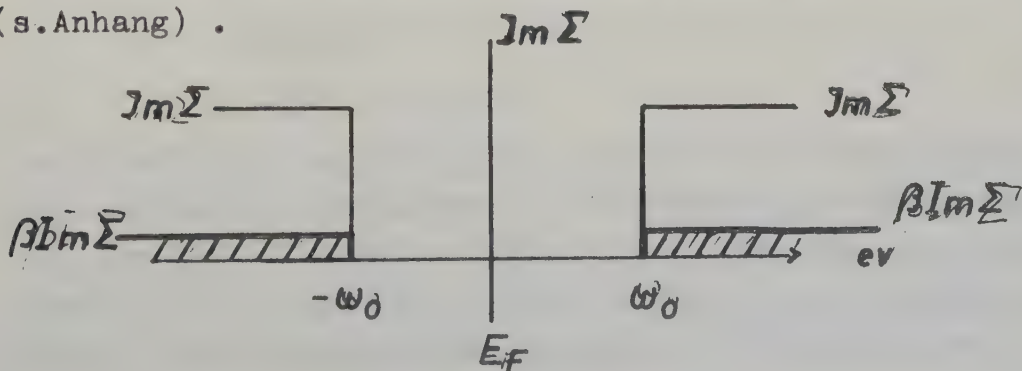
Der Imaginärteil von $\Sigma(k, \xi)$ bringt anschaulich die Aussage von Migdal zum Ausdruck, daß für ein Elektron der Energie $\pm \omega_0 + E_F$ die Lebensdauer stark herabsinkt; der Quasiteilchencharakter ist in diesem Bereich nicht gewahrt.

Dem Vorhandensein einer endlichen Phononendispersion kann dadurch Rechnung getragen werden, daß ein Parameter die Θ -Funktion abrundet und im Realteil von Σ die logarithmische Singularität reduziert. Das starke Anwachsen von $\text{Im } \Sigma$ bei $\pm \omega_0 + E_F$ bedingt, daß die Struktur im Tunnelstrom, wie sie durch den Formelausdruck III.(5) vorhergesagt wird, in Flußrichtung (d.h. in der Stromrichtung, in der Elektronen aus dem Halbleiter in das Metall tunneln) stark unsymmetrisch ist; der Peak zu höheren Spannungen hin ist weit größer als der zu niedriger Spannung hin (s. Anhang).

Die Daten, die bisher durch Tunnelmessungen über die Elektron-Phonon-Wechselwirkung erhalten wurden, lassen nicht ohne weiteres den Schluß zu, daß das Migdal-Theorem ungültig ist (für die erwähnten Halbleitermaterialien). So findet man für reines CdS auch ein Verhalten, das durch die DD-Theorie gut wiedergegeben wird. Es liegt daher nahe, daß das Argument bezüglich der Energieabschätzung der Diagramme höherer Streuprozesse nicht genügt. Es müssen also noch weitere Gründe hinzukommen, die dann im Effekt das Gewicht bei der Phasenraum-Integration auf die Prozesse mit langwelligen Phononen stark verlagert.

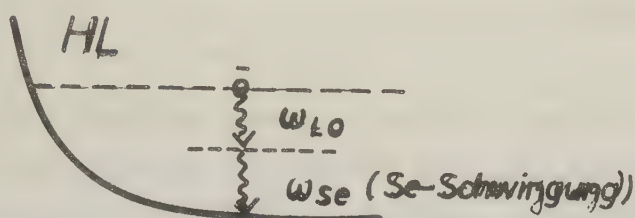
Im Folgenden soll gezeigt werden, daß bei den vorliegenden Messungen einige Fakten geliefert werden können, die darauf hinweisen, daß das Migdal-Theorem bei bestimmten Halbleiterkristallen nicht angewendet werden kann. Bei den Mischkristallen $\text{CdS}_{0.97}\text{Se}_{0.03}$ und $\text{CdS}_{0.90}\text{Se}_{0.10}$

zeigt sich, daß der Tunnelstrom einerseits die zu erwartende Wechselwirkung mit der Se-Schwingung zeigt (bei ca. 26 meV), andererseits aber die Linienform der durch Davis und Duke berechneten Struktur beim LO-Phonon von CdS (das energetisch kaum verschoben ist) nicht asymmetrisch verläuft, sondern daß der höher energetische Peak vergleichbar, in einigen Fällen sogar kleiner als der nieder energetische Teil der Struktur ist. Um dieses Verhalten mathematisch im Rahmen der DD-Theorie zu beschreiben, wurde der Imaginärteil von Σ stark verkleinert (s. Anhang) .



Figur 12

Die resultierende Kurvenform ist, dem experimentellen Ergebnis entsprechend, symmetrisch. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und so abgewandelter Theorie ist jedoch nur als qualitativ ~~anzusehen~~ anzusehen. Die Abrundung des Verlaufes von $\text{Im} \Sigma$ wurde beibehalten, ebenfalls der Parameter, der die Leitungselektronen im Energiebereich $< |\omega_0 + E_F|$ beschreibt (s. Davis und Duke). Neben diesen Tatsachen ist bei den erwähnten Konzentrationen von 3% und 10% Se eine Struktur ungefähr bei der Energie $\omega_0 + \omega_{se} + E_F$ zu beobachten.



Figur 13

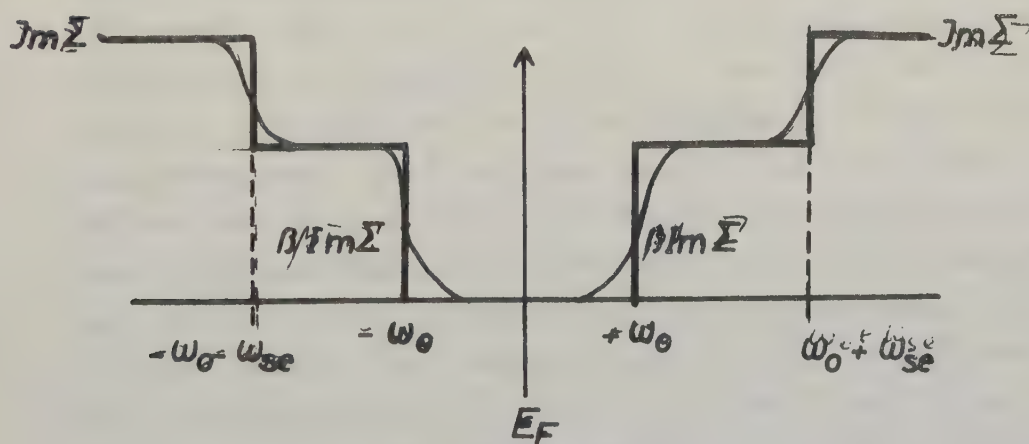
Schließlich liefern die experimentellen Daten noch folgendes: Bei der Konzentration von 3% Se waren Messungen mit verschiedenen In-Dotierungen möglich. Die Bereiche waren etwa $n \gtrsim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $n \lesssim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für die Ladungsträgerkonzentrationen. Im Falle kleinerer Konzentration war zu beobachten:

- (a) Keine Struktur bei $\omega_0 + \omega_{se} + E_F$
- (b) Asymmetrische Struktur bei $\omega_0 + E_F$
- (c) Übliche Struktur bei ω_{se}

Die Unterscheidung der Dotierungsbereiche wurde außer durch Reflexionsmessungen im Infraroten (Plasmaminimum) auch durch die Tatsache unterstützt, daß die Nullpunktsanomalie ⁽²⁹⁾, die i.a. bei CdS und bei den Mischkristallen CdS(Se) vom Appelbaumschen Typus ist ⁽³⁰⁾, hier in

Richtung steigenden Widerstandes verläuft. Diese Tatsache läßt nach Wolf und Losee auf eine relativ niedrige Dotierung schließen. Hierbei ist anzunehmen, daß die Entartung nur wenig größer als ω_0 , aber kleiner als $\omega_0 + \omega_{se}$ ist. Für den Tunnelprozeß in Flußrichtung spielen nur die Streuprozesse eine Rolle, bei denen das Elektron zunächst energetisch herabsinkt, so daß also hier eine Kombinationsstruktur nicht auftreten kann. Wichtig ist aber besonders, daß hierbei die Linienform der LO-Struktur wieder asymmetrisch ist, was mit dem Fehlen mehrfacher Streuungen konsistent ist.

Die vorliegenden Daten lassen also den Schluß zu, daß bei Kristallen mit 3% Se und mit 10% Se Mehrfachstreuungen der Elektronen an den vorhandenen Gitterschwingungen merkliche Beiträge zur Selbstenergie liefern, im Gegensatz zum Migdal-Theorem. Für den Imaginärteil von Σ kann daher ein Verlauf angenommen werden, wie er in Figur 14 wiedergegeben ist ⁽³¹⁾.



Figur 14

Der wirkliche Verlauf kann nur durch exakte Berechnung der Diagramme für Vielfachprozesse ermittelt werden. Grundsätzlich muß noch angenommen werden, daß das Vorhandensein einer Wechselwirkung bei ω_{se} den Imaginärteil von Σ in diesem Bereich schon verändert; eine Prüfung

dieser Annahme ist jedoch äußerst schwierig, da ein Vergleich der Kurven mit und ohne Se-Gehalt erfolgen müßte. Das aber setzt völlig reproduzierbare Messungen bei völlig verschiedenen Substanzen voraus.

Für eine Deutung des besonderen Verhaltens bei den Konzentrationen 3% und 10% müssen die Meßergebnisse über Kristalle mit 5% Se herangezogen werden. Hier zeigt sich dasselbe Verhalten wie bei reinem CdS und bei niedrig-dotiertem 3%-Material:

- (a) keine Struktur bei $\omega_0 + \omega_{se}$
- (b) asymmetrischer Verlauf bei ω_0
- (c) Struktur bei ω_{se}

Was ist nun für das unterschiedliche Verhalten des Tunnelstromes bei 3%, 10% Se einerseits und bei 5% Se andererseits verantwortlich? Ein Vergleich mit der Einphonondichte von CdS (s. Anhang) zeigt, daß die bei etwa 26 meV beobachteter Se-Schwingung am Rande des Dichte-Gaps liegt. Weiter kann man den Experimenten von Nusimovici et al. ⁽³²⁾, entnehmen, daß die Energie der Schwingung von sehr geringer Konzentration ausgehend zunächst absinkt, bei 5% ein Minimum hat und dann erst mit steigendem Se-Gehalt wieder zurückwandert. Es liegt nun der Schluß nahe, daß in den Fällen von 3% und 10% Se-Gehaltes der Kristalle die Verunreinigungsschwingung im wesentlichen resonant ist, d.h. das ganze Kristallgitter schwingt bei Anregung mit. Hierbei werden die langwelligen Anteile besonders betont. Bei den Kristallen mit 5% Se hingegen liegt eine "local mode" vor, bei der keine besondere Betonung der niedrigen q-Werte, sondern die hohen Impulse relativ zur resonanten Schwingung stärker betont werden. Diese Interpretation benutzt wesentlich das Phasenraum-Argument von Migdal und liefert so eine Deutung des anomalen Verhaltens bei den erwähnten Materialien. Ein energetisches Absinken der Schwingung bei 5% CdSe konnte im Tunnelstrom

nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden (in Sperrrichtung liegt jedoch ω_{se} bei ca. 24meV!) . Zur möglichen Erhärtung dieser vorläufigen Interpretation sind folgende Punkte zu prüfen:

- (a) Berechnung von Γ unter Berücksichtigung von Mehrfachprozessen
- (b) Genaue Untersuchung der Kopplung von Elektronen an "local modes" bzw. an "resonant band modes".

Die Messungen an Kristallen mit einem Se-Gehalt von je 25% und 50% stellen im wesentlichen eine Bestätigung der durch Infrarot-Messungen bekannten Daten über die Phononen des Mischsystems dar (s. Tabelle 1). Hier zeigen sich keine besonderen Abweichungen; Die Messungen an $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ waren nur bei sehr niedrig dotiertem Material möglich. Aufgrund der homöopolaren Eigenschaften dieses Materials war es möglich, einen Supraleiter als Schottky-Kontakt aufzudampfen.(Zn). $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ zeigte beide LO-Phononen; wegen der dichten Folge der Strukturen war eine genaue Auswertung der Linienform nicht möglich, es ist aber anzunehmen, daß das Verhalten ähnlich dem von reinem CdS ist, da die Gitterschwingungen hier beide lokalisiert sein dürften. (22)

Bei allen Meßkurven sind noch weitere Strukturen beobachtet worden, die jedoch kaum reproduzierbar waren. Es wird angenommen, daß es sich dabei um unelastische Streuung von Elektronen an Phononen handelt, deren Energie in der Nähe von Zustandsdichte-Maxima der Einphononendichte liegt. Es zeigt sich hierbei, wie groß die Empfindlichkeit der Tunnelcharakteristik gegenüber Einflüssen, die die Kristalloberfläche betreffen, ist, eine Tatsache,

die Tunnelmessungen ganz allgemein erschwert und bedingt, daß Interpretationen nur auf sehr lange Sicht bestätigt werden können.

V. Weitere Ergebnisse bezüglich der Systeme CdS(Se) und GaAs(P)

1. GaAs(P)

Neben der erwähnten Strukturen im Tunnelstrom, die sich auf die longitudinal optischen Phononen beziehen, stellt man bei GaAs(P) noch weitere Nichtlinearitäten fest, die sich in einem Bereich größerer Vorspannung befinden (ca. 70 bis 120 meV). Sie sind äußerst groß und wurden schon bei einer Temperatur von ungefähr 50° K beobachtet und bis etwa 2° K untersucht. Unterhalb einer Temperatur von etwa 10° K veränderten sich die Linienformen nicht mehr. Ein Vergleich der energetischen Lage der Strukturen mit dem Abstand des Γ -Minimums vom X-Minimum ergibt, daß der Peak bei etwa 70 meV in etwa mit diesem Abstand übereinstimmt. GaAs und GaP unterscheiden sich vor allem nämlich in der Tatsache, daß GaP ein indirekter Halbleiter und GaAs ein direkter Halbleiter ist. Durch die Mischkristallzusammensetzung ist es nun möglich, den Abstand zwischen dem direkten und dem indirekten Minimum zu variieren. Grundsätzlich ist beim Überschneidungspunkt zu erwarten, daß im Tunneleffekt auch indirekte Prozesse einsetzen. Bei der vorliegenden Konzentration von 61% GaAs ist der Kristall noch direkt. Für den angegebenen Abstand der Minima siehe Holonyak et al. (33) Das wichtigste Experiment, das in diesem Zusammenhang hätte gemacht werden müssen, ist die Untersuchung dieses Effektes bei anderen Mischkristall-Zusammensetzungen. Aus den oben erwähnten Gründen war dies bisher nicht möglich.

Eine vorläufige Interpretation ist dadurch möglich, daß man folgendes annimmt:

Das tunnelnde Elektron wechselwirkt mit anderen Elektronen, die dann in einen Zustand des Nebenminimums angehoben werden. Dafür verliert das ursprüngliche Elektron seine Energie. Daher setzt dieser Prozess erst dann ein, wenn das tunnelnde Elektron genügend Energie im Halbleiter für diese Anregung zur Verfügung hat. Es ist aber zu vermuten, daß von Anfang an ein Phonon einbezogen ist, das zur Impulserhaltung benötigt wird.

Der Einsatzzpunkt für diesen Vorgang muß daher bei $E_{\text{ex}} = (E_{\text{gr}} + E_{\text{F}}) + E_{\text{Phonon}}$ liegen. Die Größe E_{F} ist praktisch nicht zu bestimmen, da als Bezugspunkt der untere Bandrand angegeben wird. Im Falle der Entartung ist gerade diese Größe nicht exakt definiert. Der Grund für die sog. Entartung ist allein in der Tatsache zu sehen, daß mit zunehmender Störstellen-Konzentration die einzelnen Störniveaus in Bänder übergehen, die sich dann schließlich mit dem "alten" Leitungsband überlappen; das neue Leitungsband hat aber keinen exakten Einsatzzpunkt, es ist vielmehr bekannt, daß die Zusatzdichte exponentiell in die verbotene Zone der Elektronenzustände hineinreicht, und so die Energielücke effektiv vermindert.

In diesem Sinne ist eine grobe Übereinstimmung des Einsatzzpunktes für die Elektronenstreuung mit dem angegebenen festzustellen. Für die Phononenenergie ist die TA-Energie von GaAs (8,7 meV) einzusetzen. Die experimentell gefundenen weiteren Linien können so verstanden werden, daß der Streuprozess unter Zuhilfenahme von TA(GaP), TO(GaAs) und TO(GaP) abläuft. Diese Übergänge, die ja in zweiter Ordnung theoretisch durch ein Elektron-Elektron-Matrixelement und durch ein Elektron-Phonon-

Matrixelement zu beschreiben wären, sind nach Morgan⁽³⁴⁾ für direkte Mischkristalle GaAs(P) erlaubt.

Die Messungen an $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ mit $x=0.5$ sind ebenfalls in dieser Arbeit noch beigelegt. Hier taucht eine Vielzahl von Linien auf, die es unmöglich macht, genaue Zuordnungen vorzunehmen, ohne daß weitere ergänzende Messungen erfolgen. Es ist aber anzunehmen, daß hier die indirekten Tunnelprozesse über das nun tiefere GaP - Minimum als Zwischenzustand unter Zuhilfenahme von Phononen stattfinden. ⁽³⁵⁾

2. CdS(Se)

Wie im experimentellen Teil dieser Arbeit erwähnt, wurden die Dioden mit einem Druckkontakt versehen, der meist mit einer Zinnrunde von etwa 200 μm Durchmesser gepuffert wurde, um ein Verkratzen des Gold-Schottky-Kontaktes zu verhindern. In einigen Fällen wurde erreicht, daß sich die Zinnrunde durchgedrückt hat und mit der leicht oxidierten Halbleiteroberfläche einen Tunnelkontakt hergestellt hat, der, äußerst klein an Fläche, dem normalen Halbleiter/Au-Kontakt parallel geschaltet war. Dadurch war es möglich, die Supraleitungs-Eigenschaften des Zinns in Form des sog. BCS-Gaps zu beobachten.

Darüber hinaus waren noch Strukturen zu sehen, die ein starkes Ansteigen des Widerstandes in schmalen Energiebereichen außerhalb des Nullpunktes zeigen. Diese Energiebereiche liegen in der Nähe der Mischkristall-Phononen, was sich durch Variationen dieser Phononenenergien durch die Zusammensetzung beweisen läßt. Mit sinkender Temperatur (unterhalb des Sprungpunktes von Zinn) wurden diese Peaks zu höheren Energien verschoben; die Verschiebung betrug bis zu Vielfachen des Supraleitungs-Gaps.

Gegen eine Interpretation mit Hilfe supraleitender Stromfäden ⁽³⁶⁾ spricht einmal die Reproduzierbarkeit des Effektes, dann die Verknüpfung mit den Phononen

und schließlich die Tatsache, daß die Strukturen auch an Proben mit 25% Se bei Verwendung eines ausschließlich supraleitenden Schottky-Kontaktes, beobachtet wurden. Gegen eine Deutung als Reflexion der Supraleitungszustandsdichte im Selbstenergieeffekt beim LO-Phonon⁽³⁷⁾ spricht die andere Symmetrie der Struktur(es wäre eine gleiche Symmetrie wie beim normalen Selbstenergieeffekt zu erwarten), ferner die starke Verschiebung mit der Temperatur. Diese Abhängigkeit müßte zur weiteren Verfolgung des Effektes ermittelt werden. Eine Deutung ist bisher nicht gelungen.

Tabelle 1

Phononenenergien der reinen Halbleiter

GaAs, GaP

GaAs		GaP	
TA	8.7 meV	13.8	meV
LA	22.7	23.6	
TO	34.0	43.3	
LO	36.4	45.4	

CdS, CdSe

CdS		CdSe	
LO	37.8 meV	26.0	meV

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof.Dr. H.J. Queisser, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir immer wieder Mut zusprach. Wesentlichen Einfluß hatten die Diskussionen mit Herrn Prof.Dr. J. Treusch und Herrn Dr. Schnakenberg (Battelle-Institut, Frankfurt). Den Herren Dr. Marschall und Dipl.Phys. B. Fischer sowie Dr. W. Schairer möchte ich für die Durchführung der Infrarotmessungen bzw. Lumineszenzmessungen danken.

Herr Dipl.-Phys. G.Güttler hat freundlicherweise das Programm zur Berechnung des Tunnelstromes entwickelt.

Ferner sei allen Mitarbeitern des Institutes, die durch Diskussionen zur Klärung vieler Fragen beigetragen haben, Dank ausgesprochen.

Die Werkstatt des Physikalischen Institutes unter der Leitung von Herrn Meides hat mit viel Können die oft komplizierten apparativen Hilfsmittel geschaffen.

Die Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat es mir ermöglicht, die Konferenz über Nicht-Supraleitendes Tunneln (Maine,USA) zu besuchen.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

=====

- (1) I. Giaever, Phys.Rev.Lett.5, 147 (1960)
- (2) C. Zener, Proc.Roy.Soc.(London) A 145, 523 (1943)
- (3) L. Esaki, Phys.Rev. 109, 603 (1957)
- (4) C.B. Duke, "Tunneling in Solids", Academic Press (1969)
- (5) J.W.Conley und G.D.Mahan, Phys.Rev. 161, 681(1967)
- (6) R.Stratton, G.Lewicki und C.A.Mead, Phys.Rev.Lett.
16, 939 (1966)
- (7) F.A. Padovani und R.Stratton, Phys.Rev.Lett.16, 1202
(1966)
- (8) K. Knorr, private Mitteilung
- (9) H.Vogel und P.Thomas, Z.für angew.Phys.27, 277 (1969)
- (10) J.G. Adler und J.E.Jackson, Rev.Sci.Instr. 37, 1049
(1966)
- (11) Die Kristalle sind von der Firma Merck (USA) hergestellt worden. Herrn Prof.M.Pilkuhn sei an dieser Stelle gedankt.
- (12) P.Thomas und H.J.Queisser, Phys.Rev.175, 983 (1968)
- (13) C.A.Mead, Solid State Electr. 9, 1023 (1966)
- (14) Die Messungen wurden von Herrn Dr. Schairer freundlicherweise ausgeführt.
- (15) R.J.Archer et al., Vorabdruck
- (16) P.Thomas, unveröffentlicht
- (17) A.J. Bennett, C.B. Duke und S.D. Silverstein, Phys. Rev. 176, 969 (1968)
- (18) J.A. Appelbaum und W.F. Brinkman, Phys.Rev. 186,
464 (1969)
- (19) L.C. Davis, Phys.Rev, 2 B, 4943 (1970)
- (20) L.C. Davis und C.B. Duke, Phys.Rev. 184, 764 (1969)
- (21) "Localized Excitations in Solids", R.F. Wallis,
Hrgb. New York, 1968
- (22) M. Hass, H.B. Rosenstock, E.Mc.Gill, Solid State
Comm. 7, 1 (1969)

- (23) J.F. Parrish und G.H. Perry in "II-VI Verbindungen";
D.G. Thomas, Hrsg. New York, 1967
- (24) N.D. Strahm und A.L. Mc. Whorter aus: G.B. Wright
(Hrsg.), New York, 1969
- (25) G. Lucovsky, M. Brodsky und E. Burstein, Proc.Int.
Conf. Localized Excitations in Solids, New York 1968
- (26) C.B. Duke, S.D. Silverstein und A.J. Bennett, Phys.
Rev. Lett. 19, 315 (1967)
- (27) G.D. Mahan und C.B. Duke, Phys. Rev. 149, 705 (1966)
- (28) A.B. Migdal, Sov. Phys. JETP 34, 996 (1958)
- (29) E.L. Wolf, D.L. Losee, D.E. Cullen und W.D. Compton,
Phys. Rev. Lett 26, 438 (1971)
- (30) J. Appelbaum, Phys. Rev. 154, 633 (1967)
- (31) J. Schnakenberg, private Mitteilung
- (32) M.A. Nusimovici, M. Balkanski und J.L. Birman, Phys.
Rev. B 1, 595 (1970)
sowie R. Beserman und M. Balkanski, Phys. Rev. B 1,
608 (1970)
- (33) N. Holonyak, M.G. Craford, G.E. Stillman und P.A.
Rossi, Phys. Rev. 168, 867 (1968)
- (34) T.N. Morgan, Phys. Rev. Lett. 21, 819 (1968)
- (35) L.C. Davis und F. Steinrisser, Phys. Rev. B1, 614 (1970)
- (36) R.W. Shaw, J. Appl. Phys. 40, 4464 (1969)
- (37) C.B. Duke und G.G. Kleiman, Collective Excitations
Spectrum in Superconductor-Semiconductor-Tunnel
Junctions, Vorabdruck

B I L D T E I L

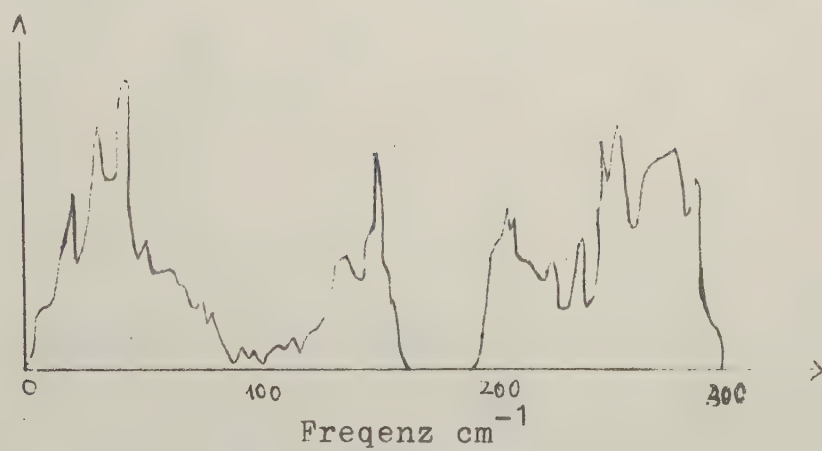
Erläuterungen zum Bildteil

=====

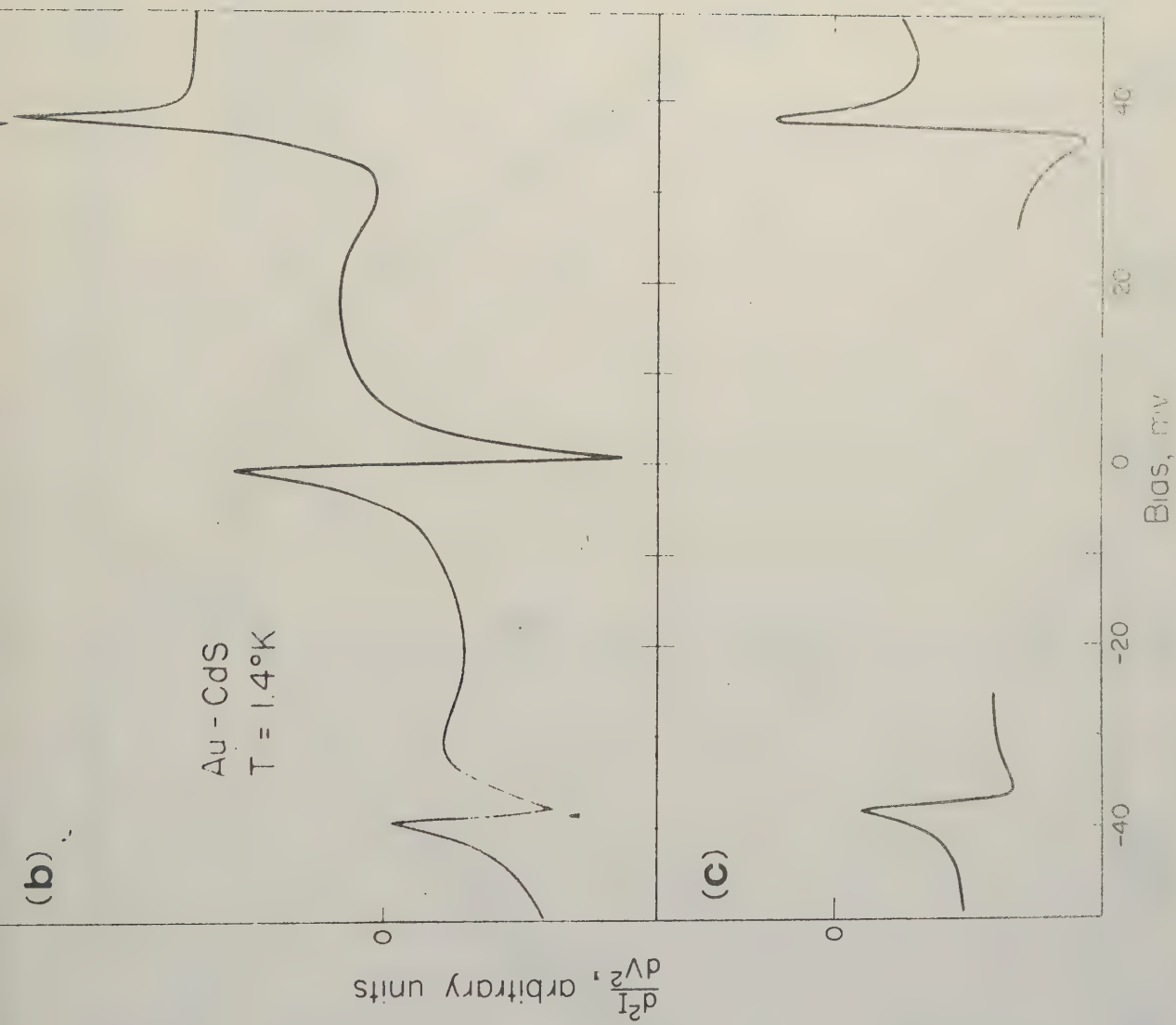
- 1 Einphononen-Zustandsdichte von CdS aus⁽³²⁾
- 2 Zweite Ableitung der I-V-Charakteristik von CdS/Au
 - (b) experimentelle Kurve
 - (c) theoretische Kurve nach Davis und Duke⁽²⁰⁾
 aus: D.L. Losee und E.L. Wolf, Phys.Rev.187, 925 (1969)
- 3 - 10 dV/dI für CdS(Se) 3%, 5%, 10%, 25%, 50%

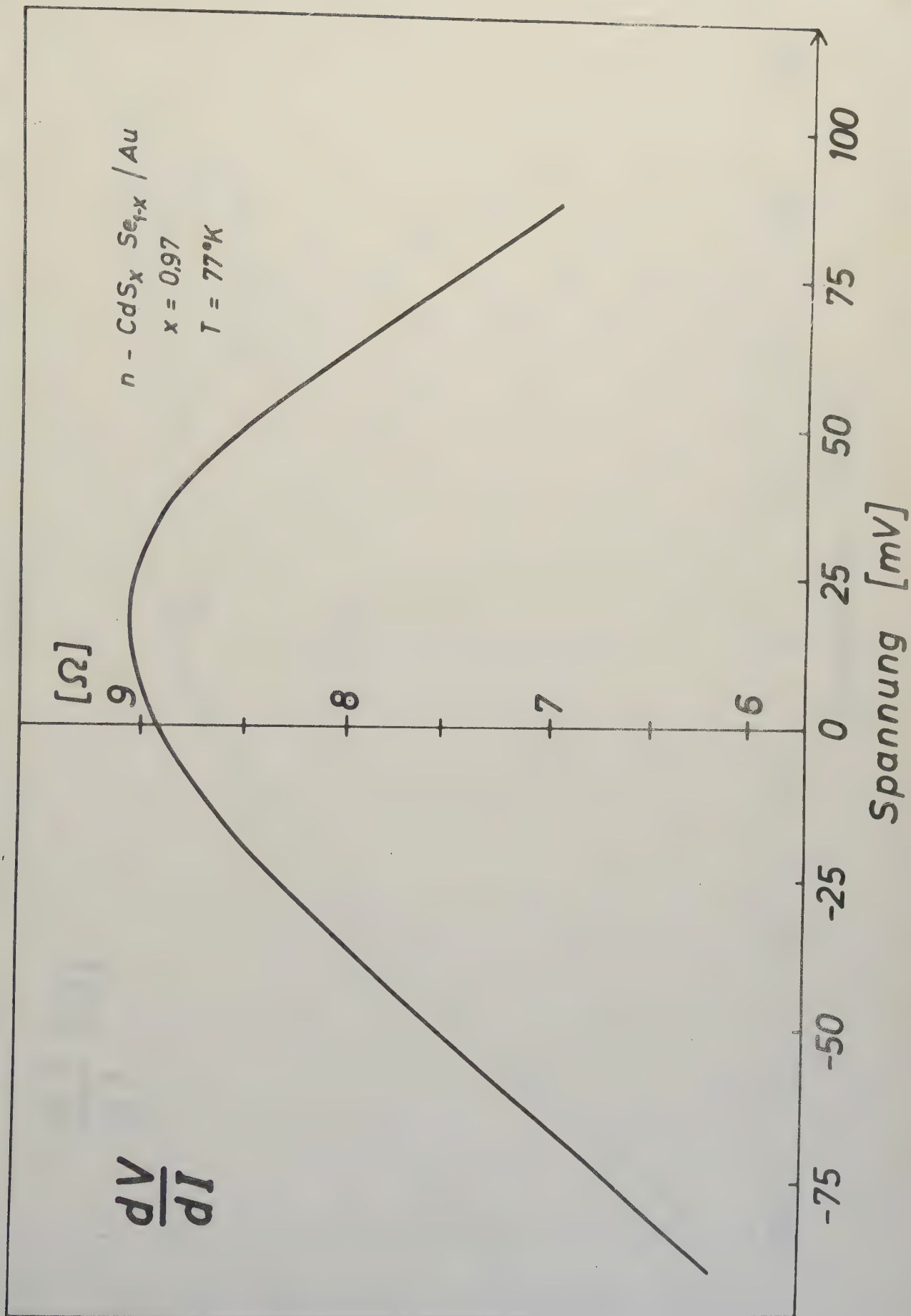
bei verschiedenen Temperaturen. Die Wechselspannungsamplitude U_0 , die der Gleichspannung überlagert ist, betrug bei allen angeführten Meßkurven 1.0 meV effektiv.
- 10 Strukturen, durch supraleitende Zinnspitze verursacht
- 11 - 18 Zweite Ableitungen derselben Dioden
- 11 und 13 Hier ist der vermutete Verlauf der 2.Ableitung angegeben, ohne CdSe-Schwingung (ω_{se})
- 18 Ableitungen bei verschiedenen Temperaturen
- 19 - 22' Erste Ableitungen GaAs(P) mit 61% GaAs bei verschiedenen Temperaturen
- 22 $GaAs_xP_{1-x}$, $x = 0.5$
- 21 Die Pfeile bedeuten Strukturen bei TA und TO (s.S.26)
- 23 - 24 Zweite Ableitungen für GaAs(P)
- 23 Der große Peak ist durch das LO-Phonon von GaP verursacht.
- 25 - 31 Theoretisch berechnete Kurven (s.S.11 Ausdr.(2))

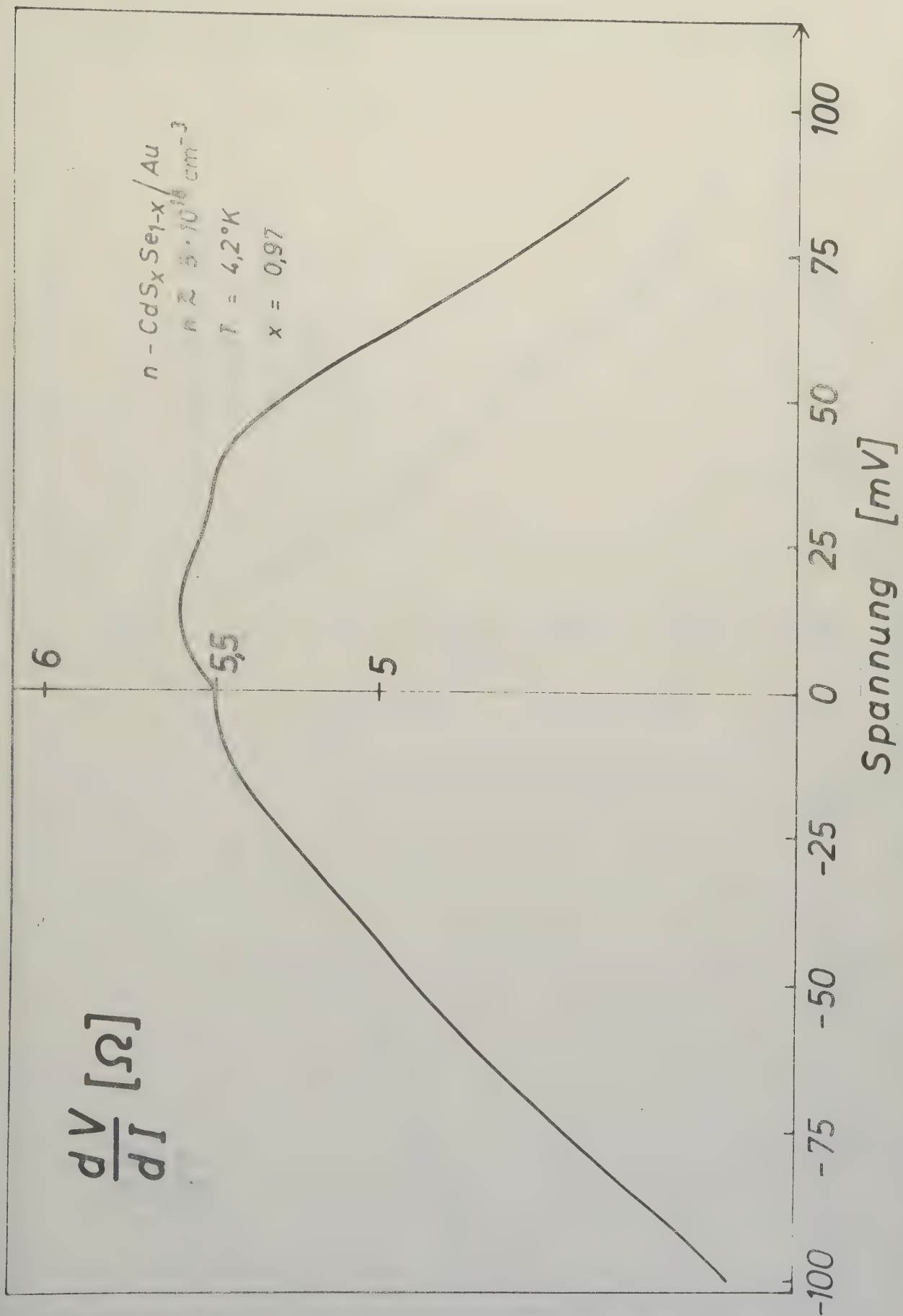
Es bedeuten: E_F die Fermienergie
 E_0 Anpaßparameter für den Hintergrund
 $\hbar\omega_0$ LO-Energie
 E_s Abschirmparameter(entspricht dem Thomas-Fermi-Impuls)
 τ Parameter, der die Lebensdauer und die Phononendispersion beschr.
 α Kopplungskonstante (s.S.13)
- 31 Im Σ wurde durch $\beta \cdot \text{Im} \Sigma$ ersetzt, wodurch eine Verkleinerung von $\text{Im} \Sigma$ erreicht ist (s.S. 22 Fig.14)

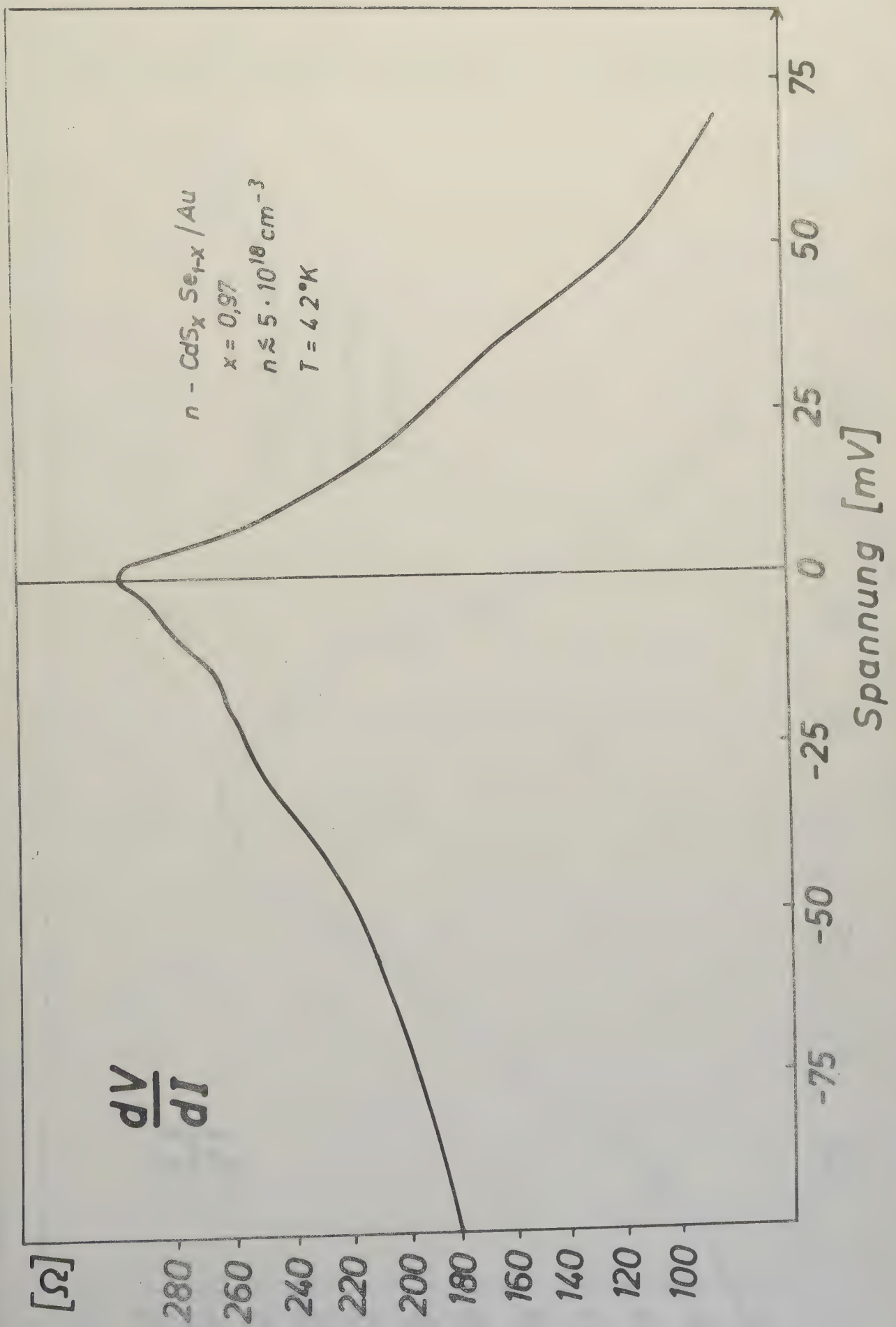
$D(\omega)$ 

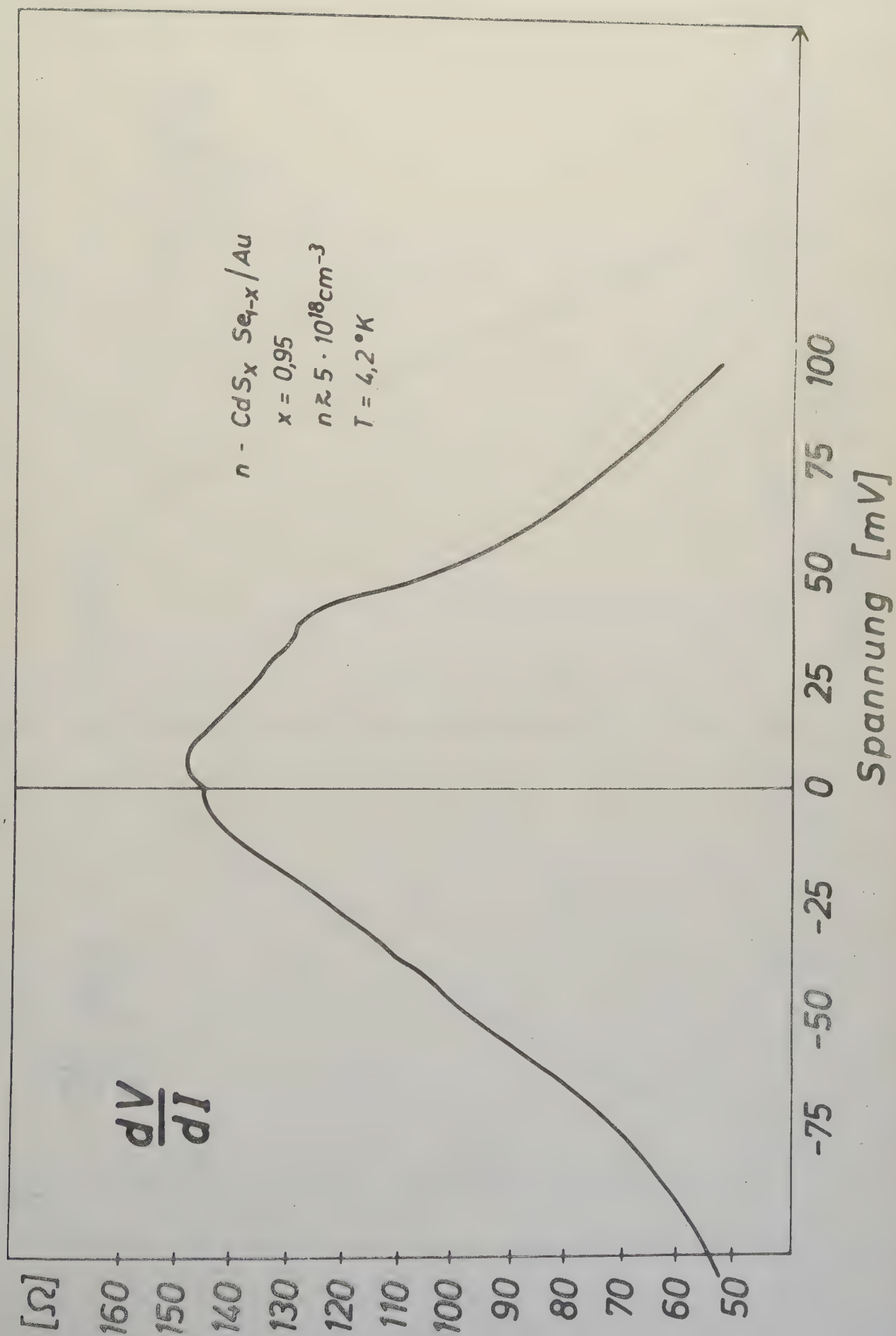
Diese Zeichnung ist der Arbeit
von Nusimovici Balkanski und Birman entnommen (32)











$\frac{IP}{NP} [\Omega]$

$n - \text{CdS}_{90} \text{Se}_{10} / \text{Au}$
 $n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
 $T = 4,2^\circ \text{K}$

9,0

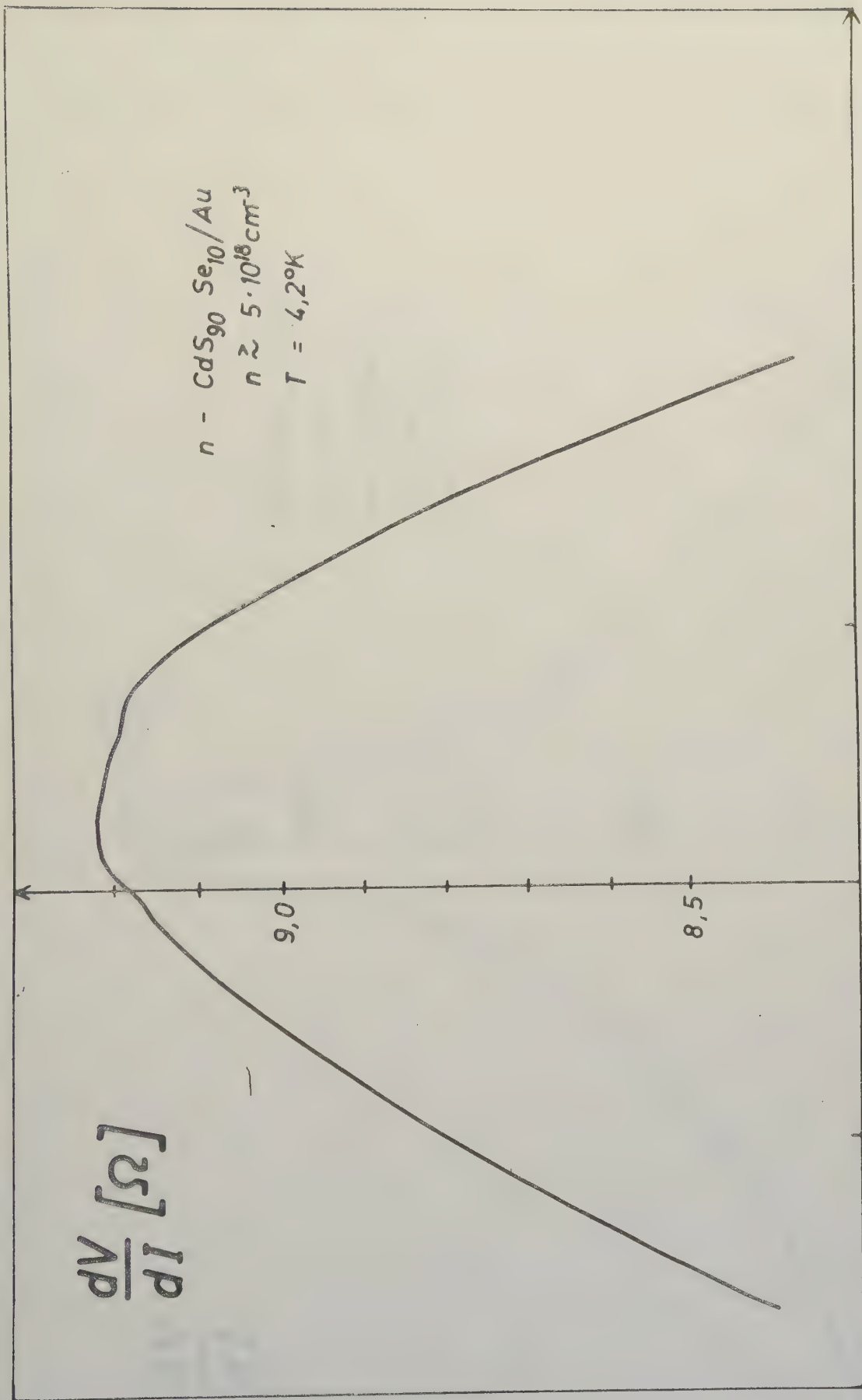
8,5

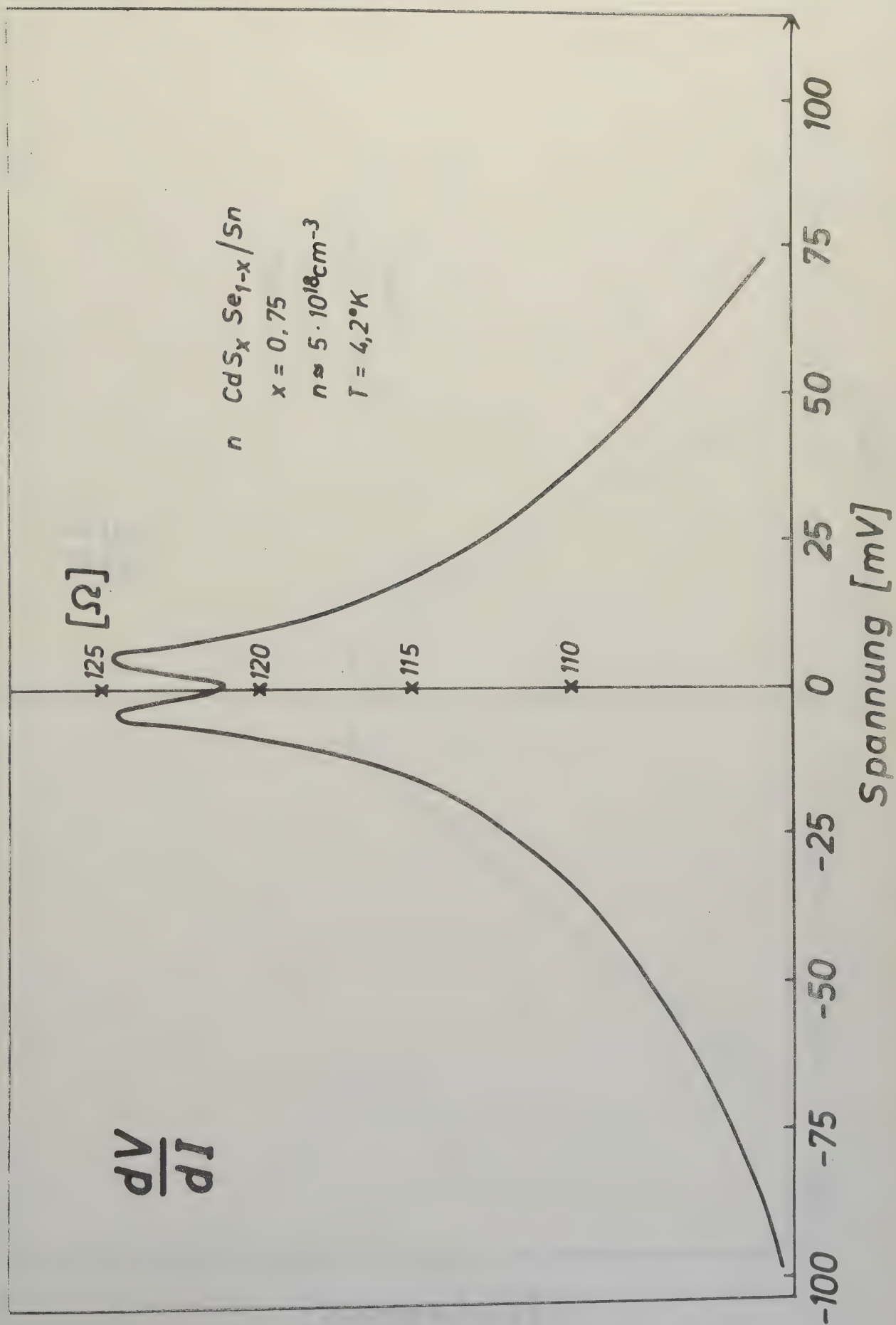
50

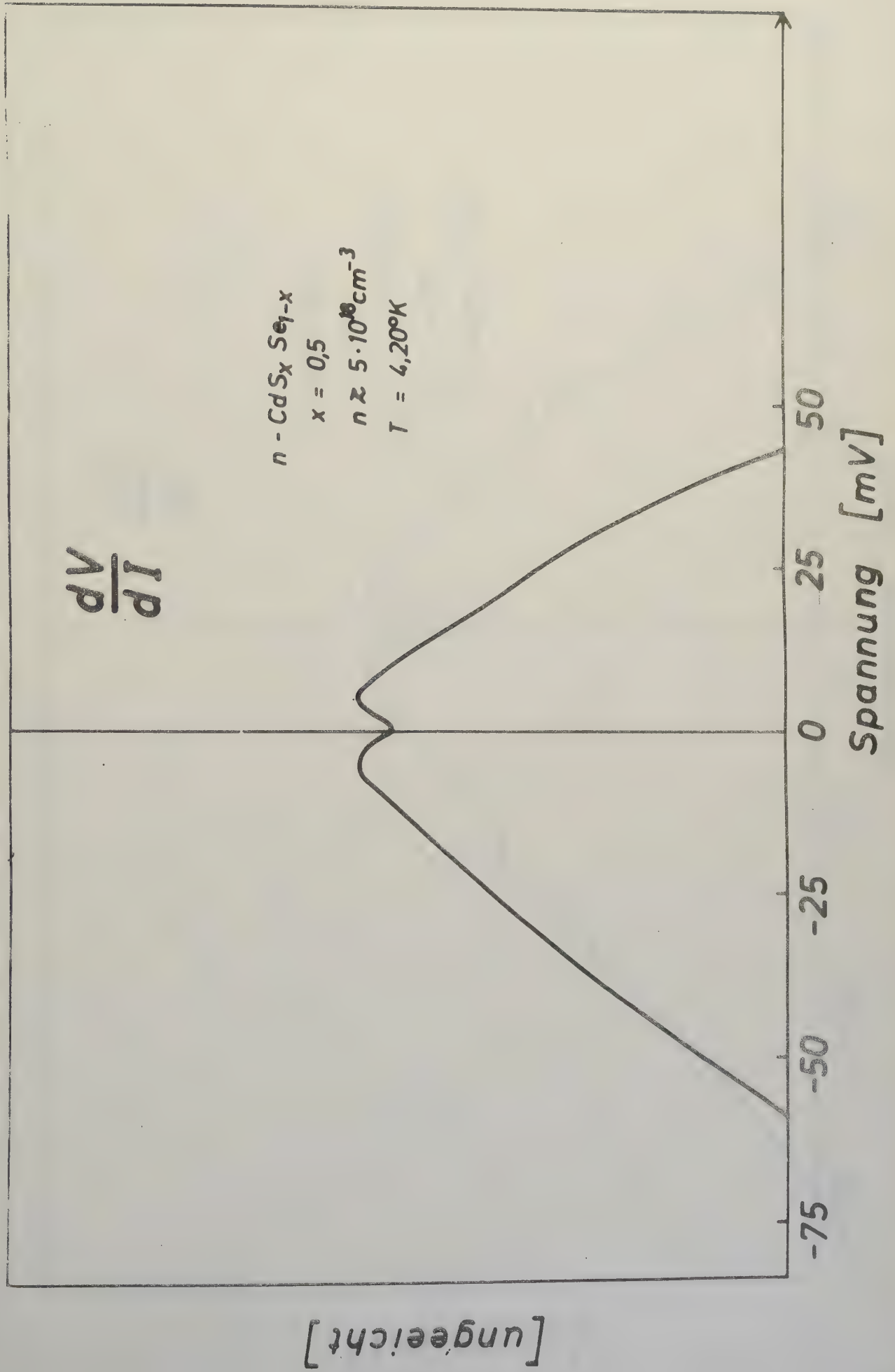
0

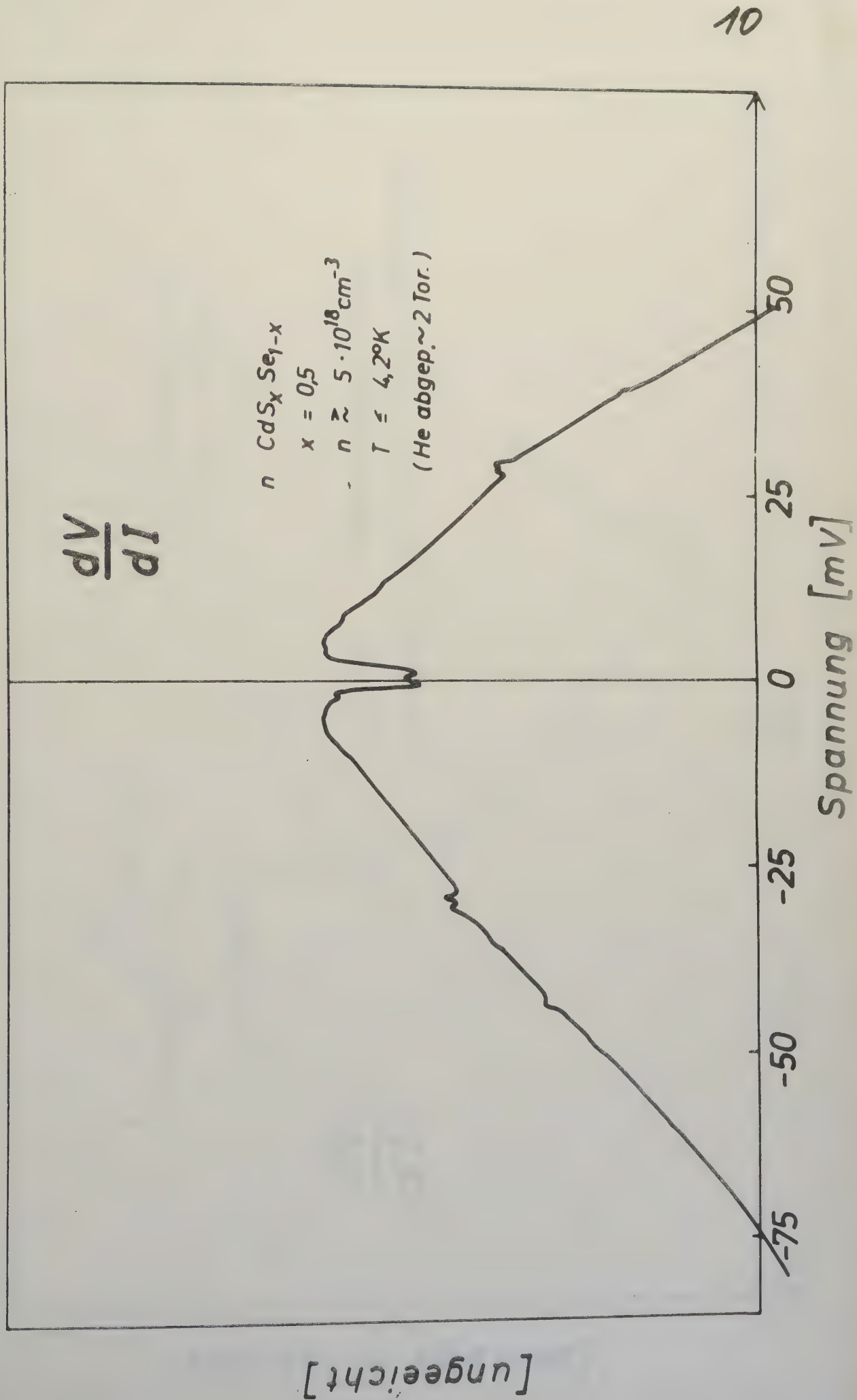
-50

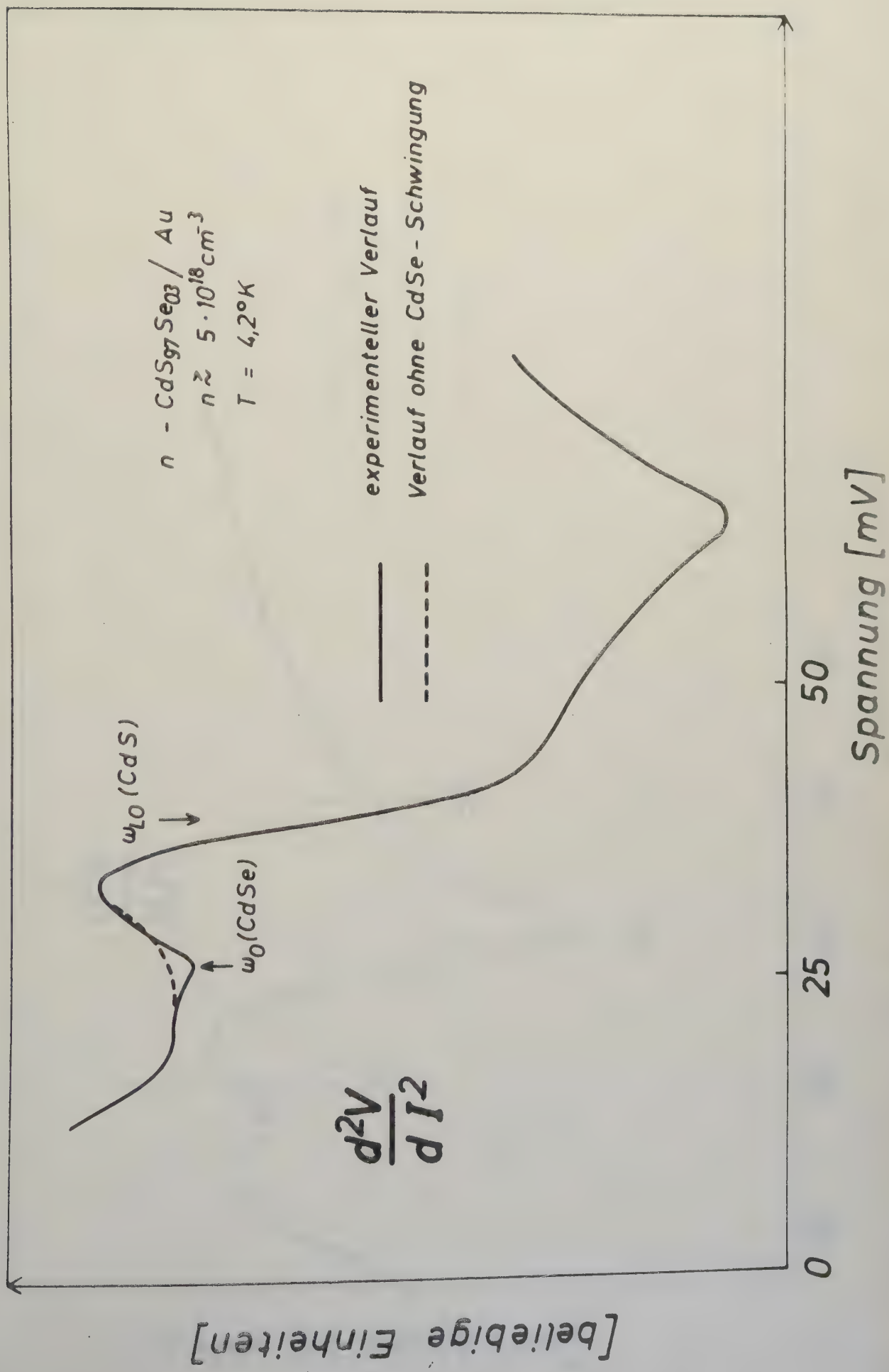
Spannung [mV]

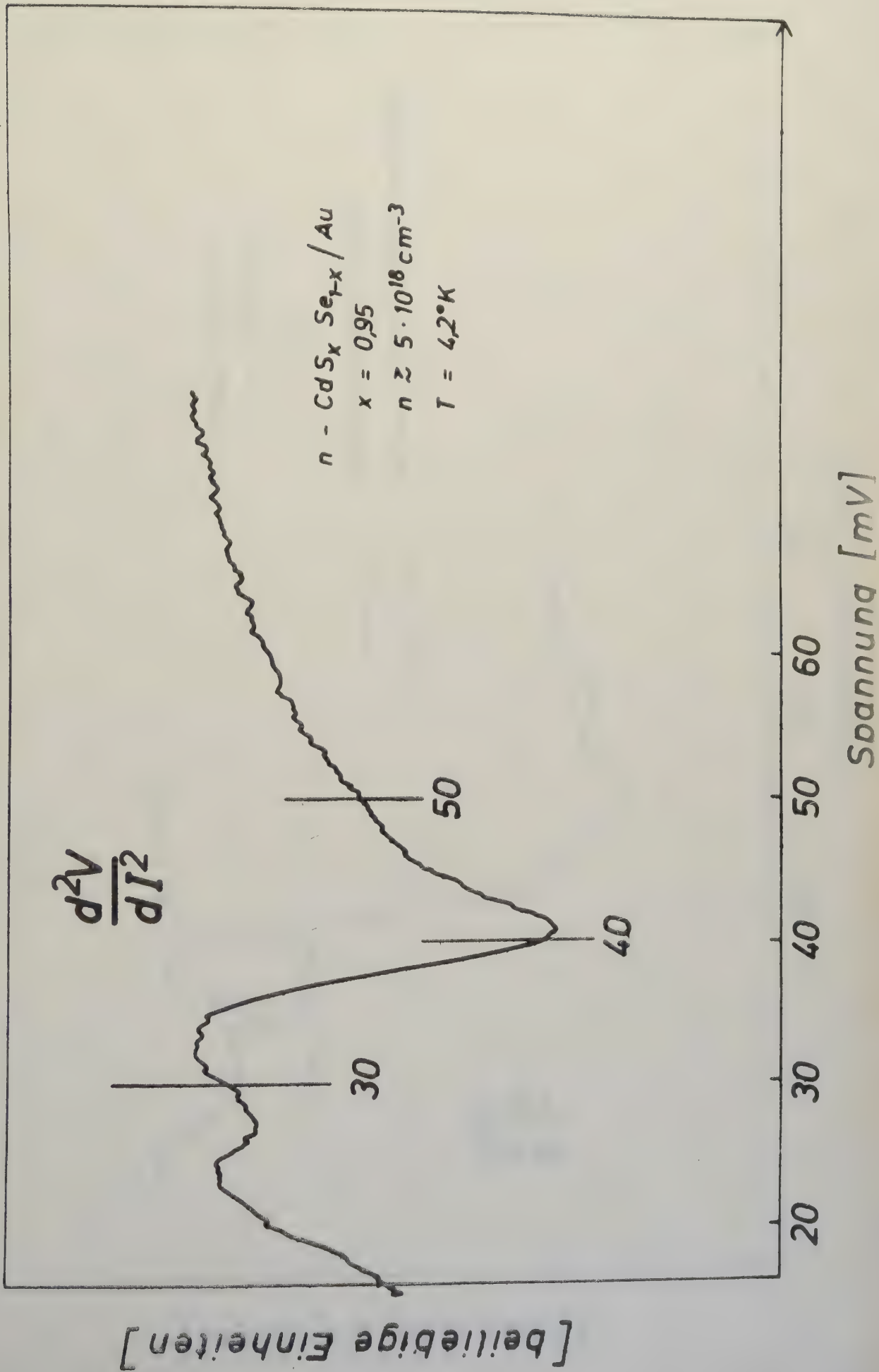


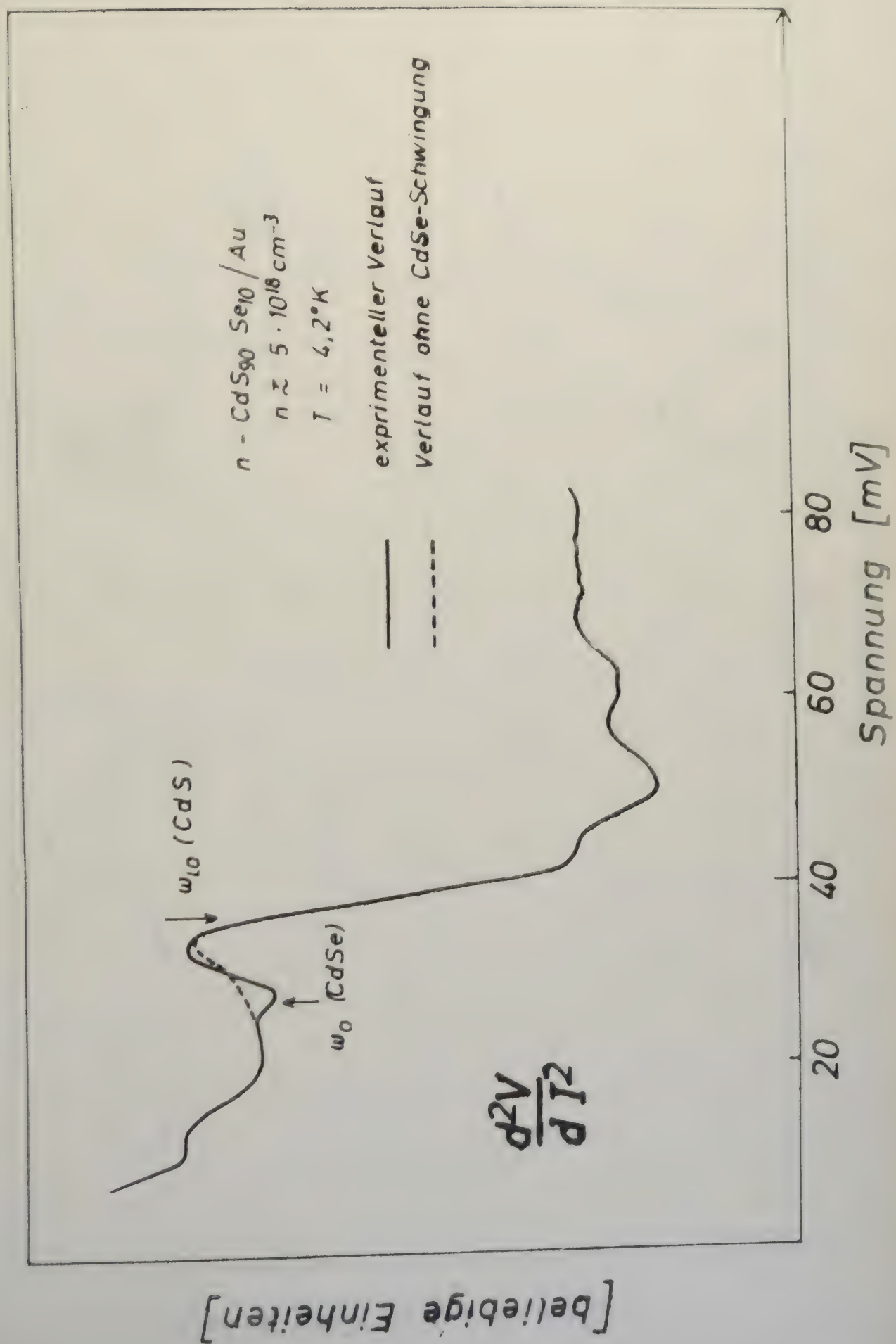






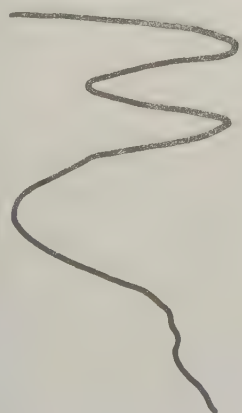




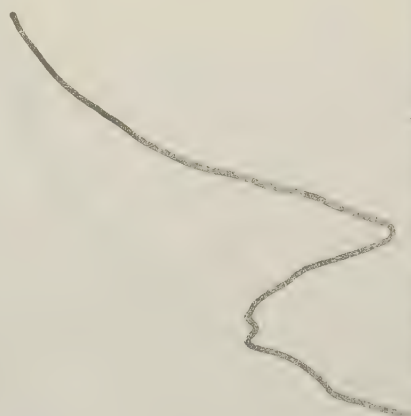


$$\frac{d^2V}{dI^2}$$

$n - \text{CdS}_{97} \text{Se}_{03} / \text{Au}$
 $n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
 $T = 4,2^\circ \text{ K}$



+



-

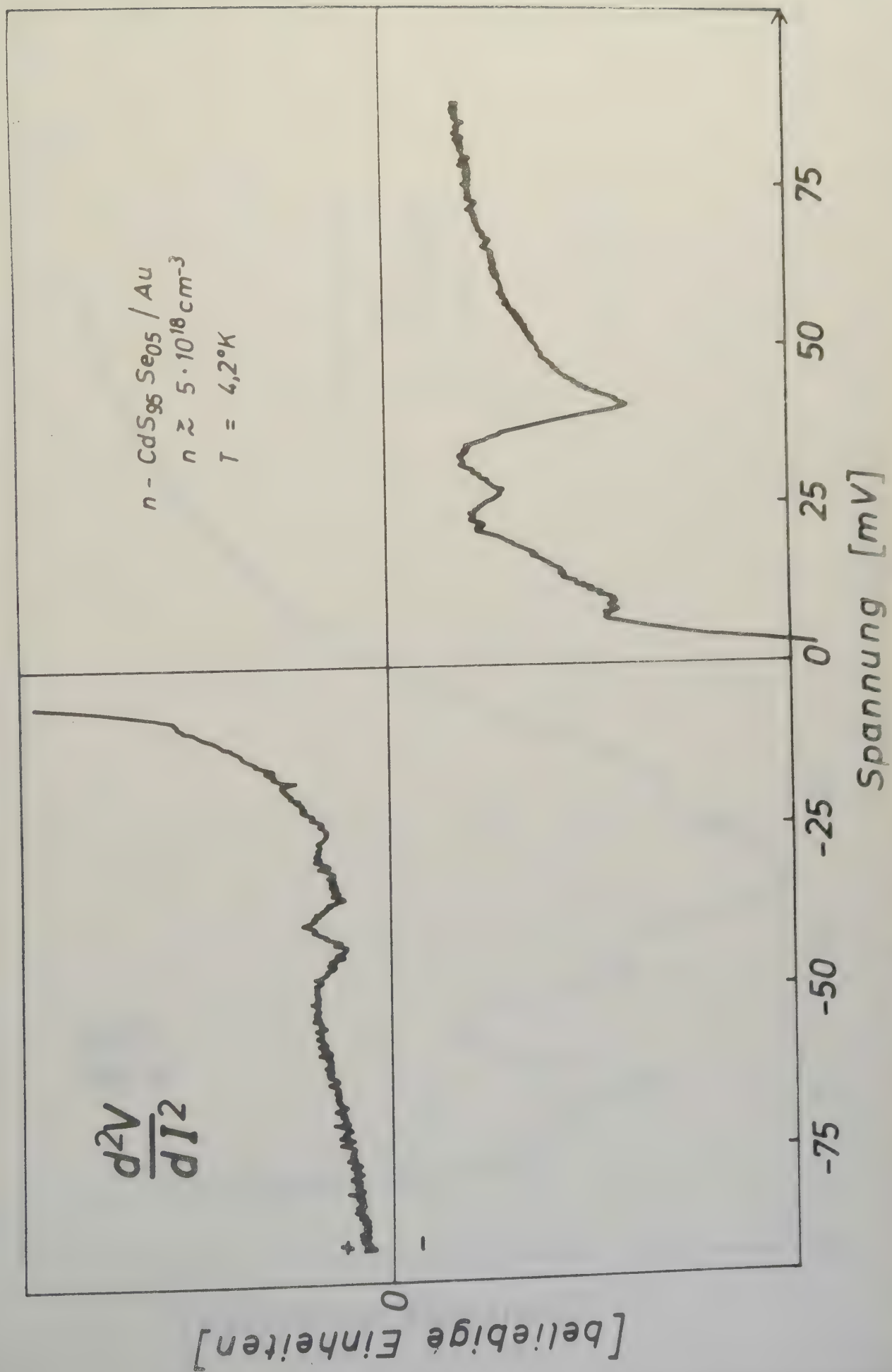
-50

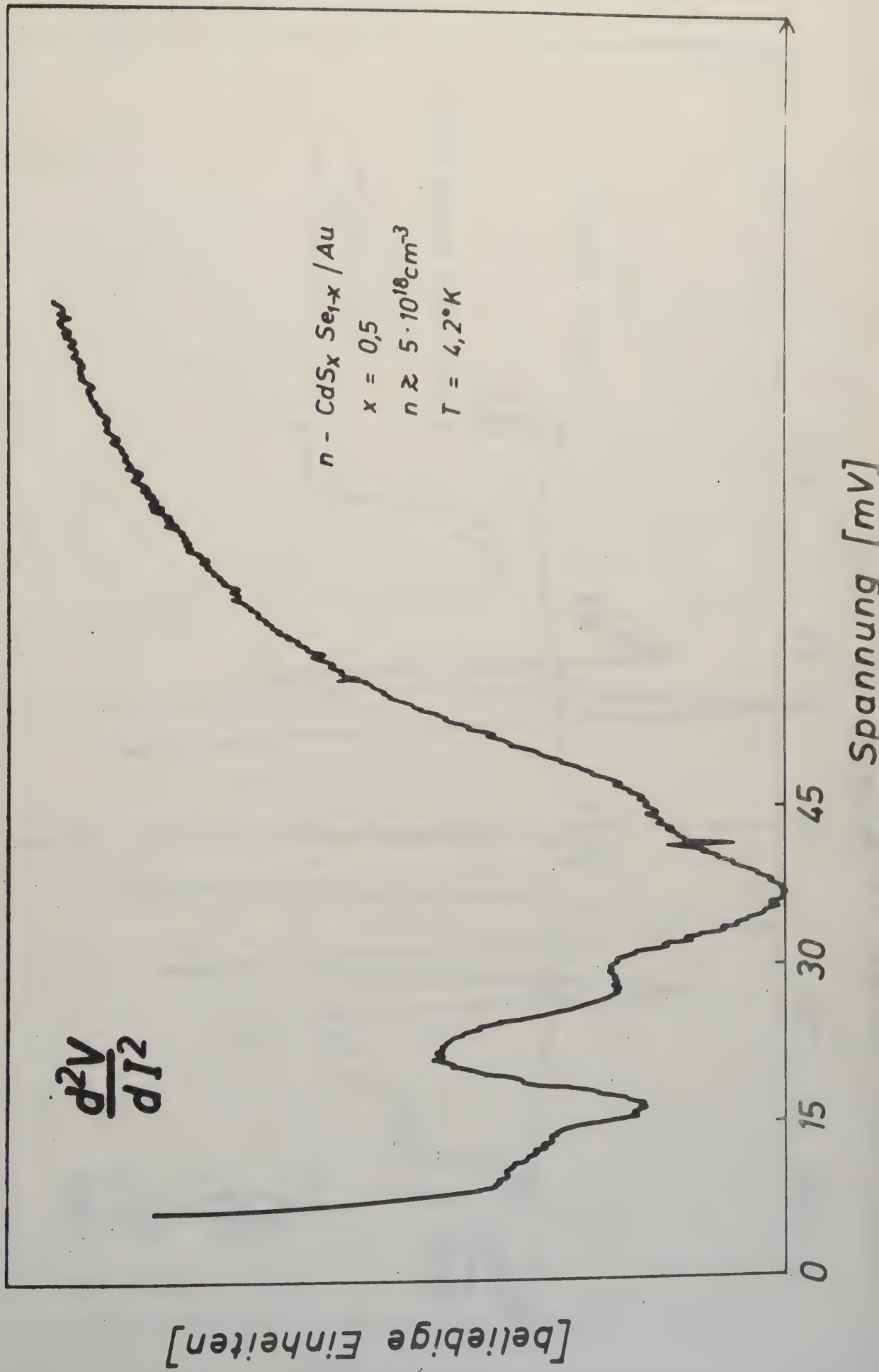
0

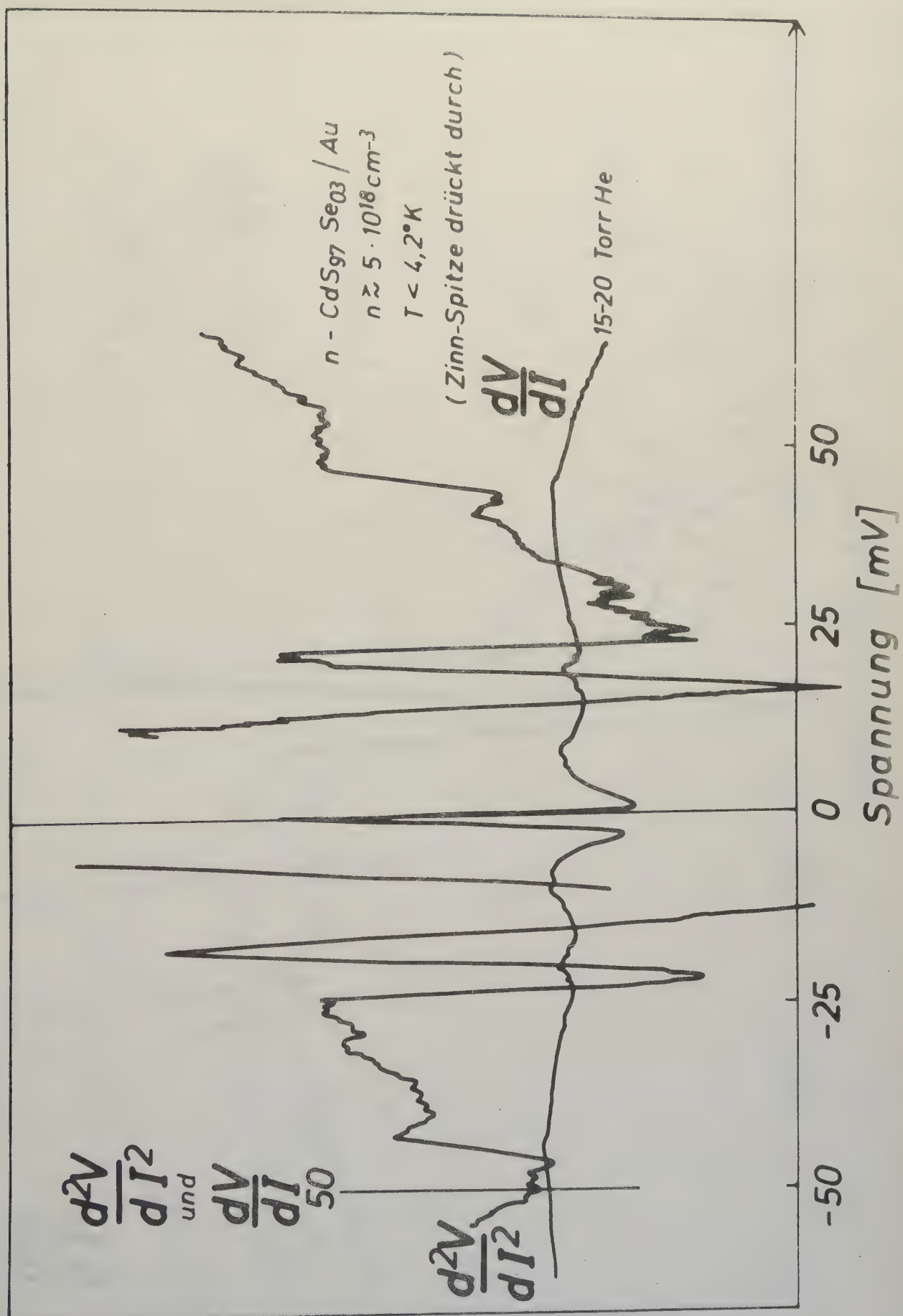
50

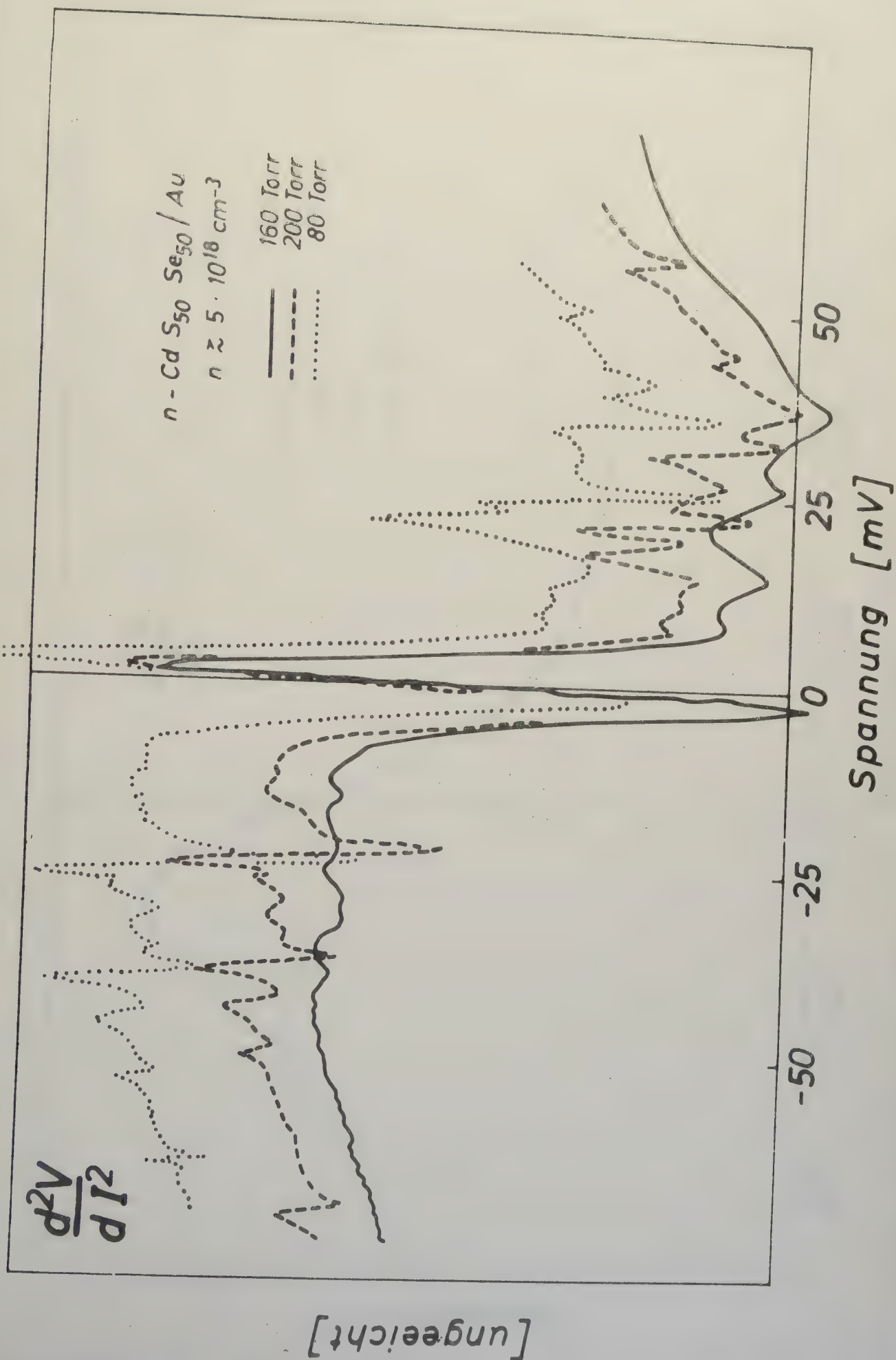
Spannung [mV]

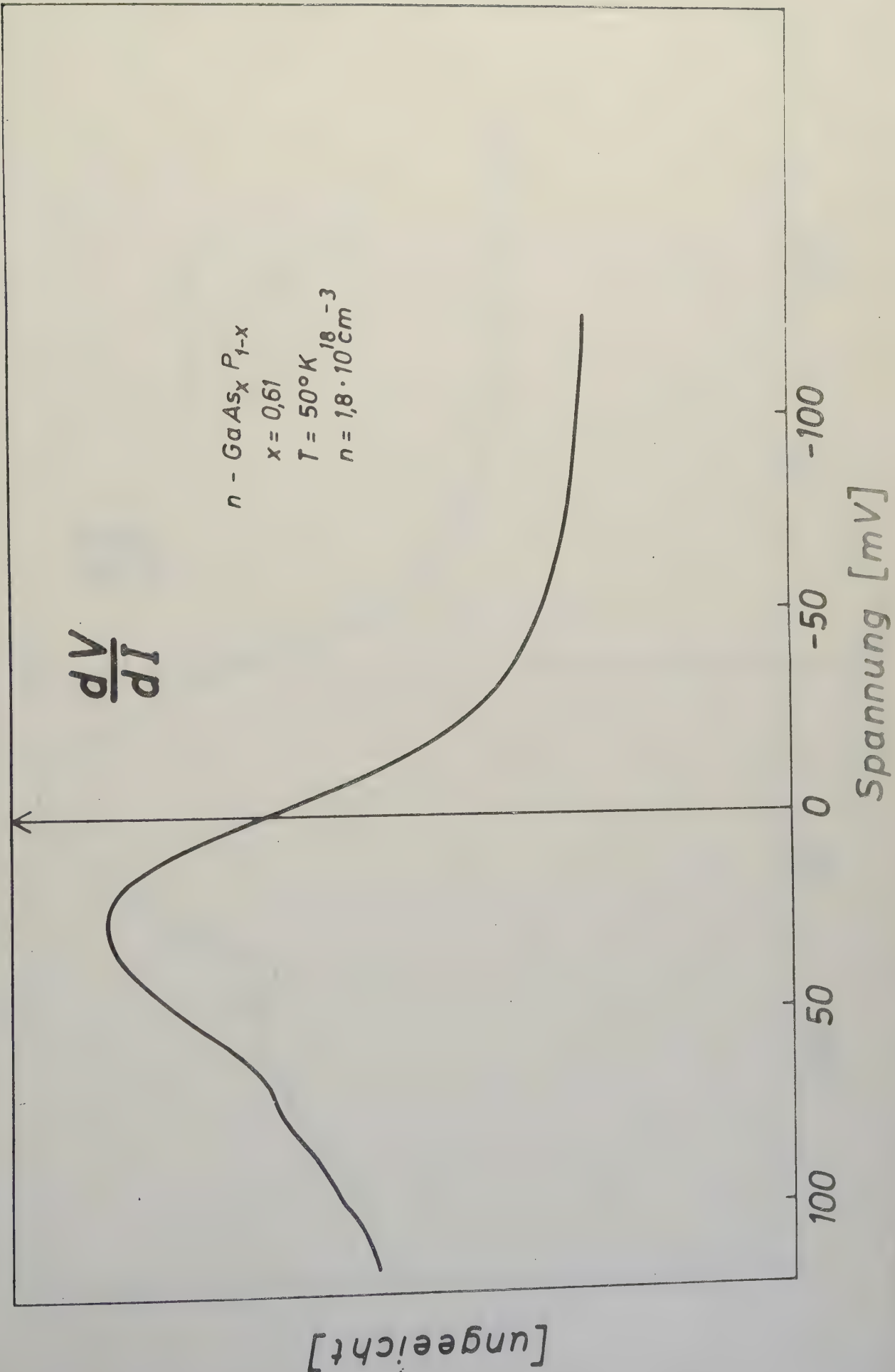
[beliebige Einheiten]

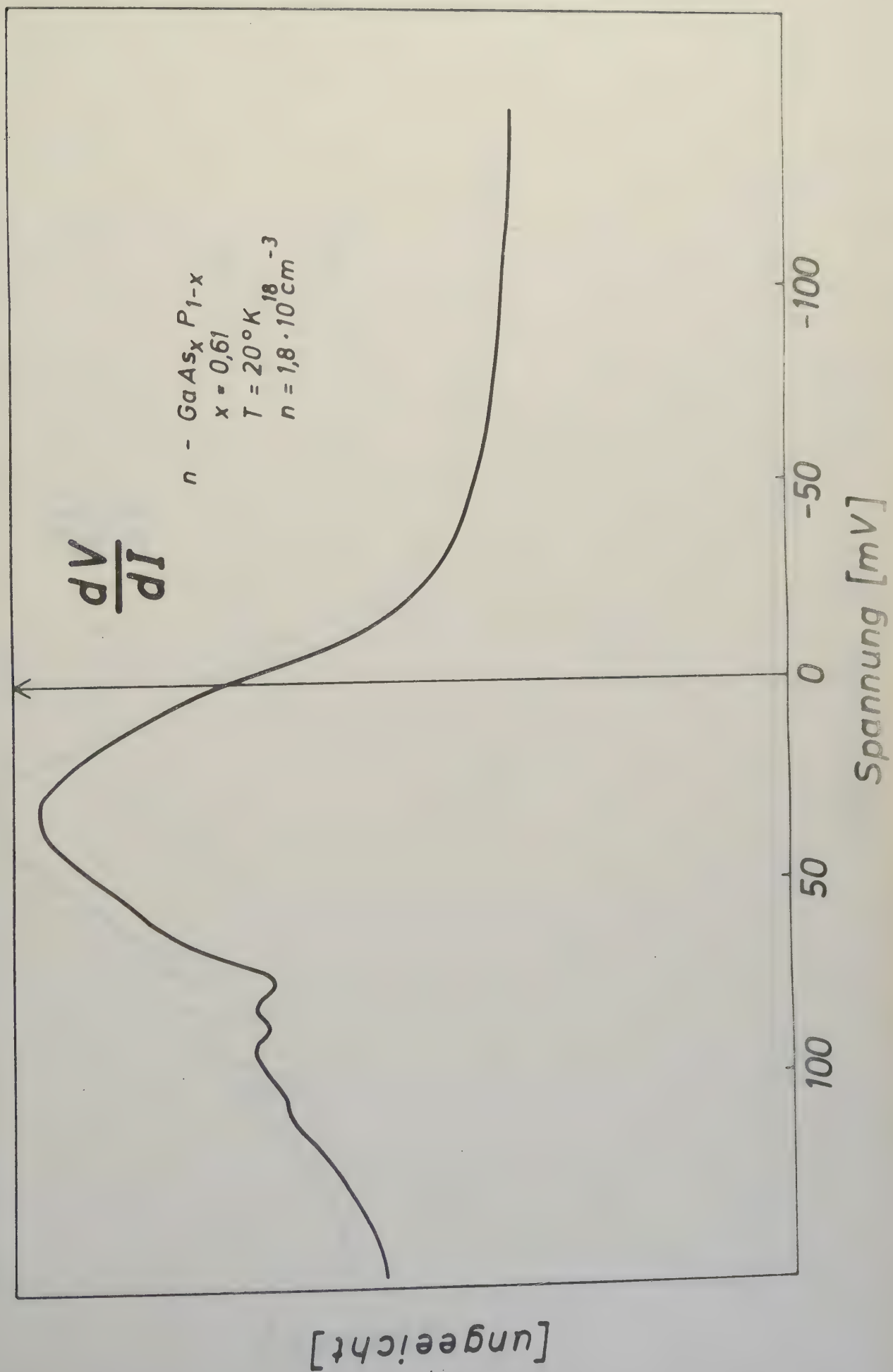


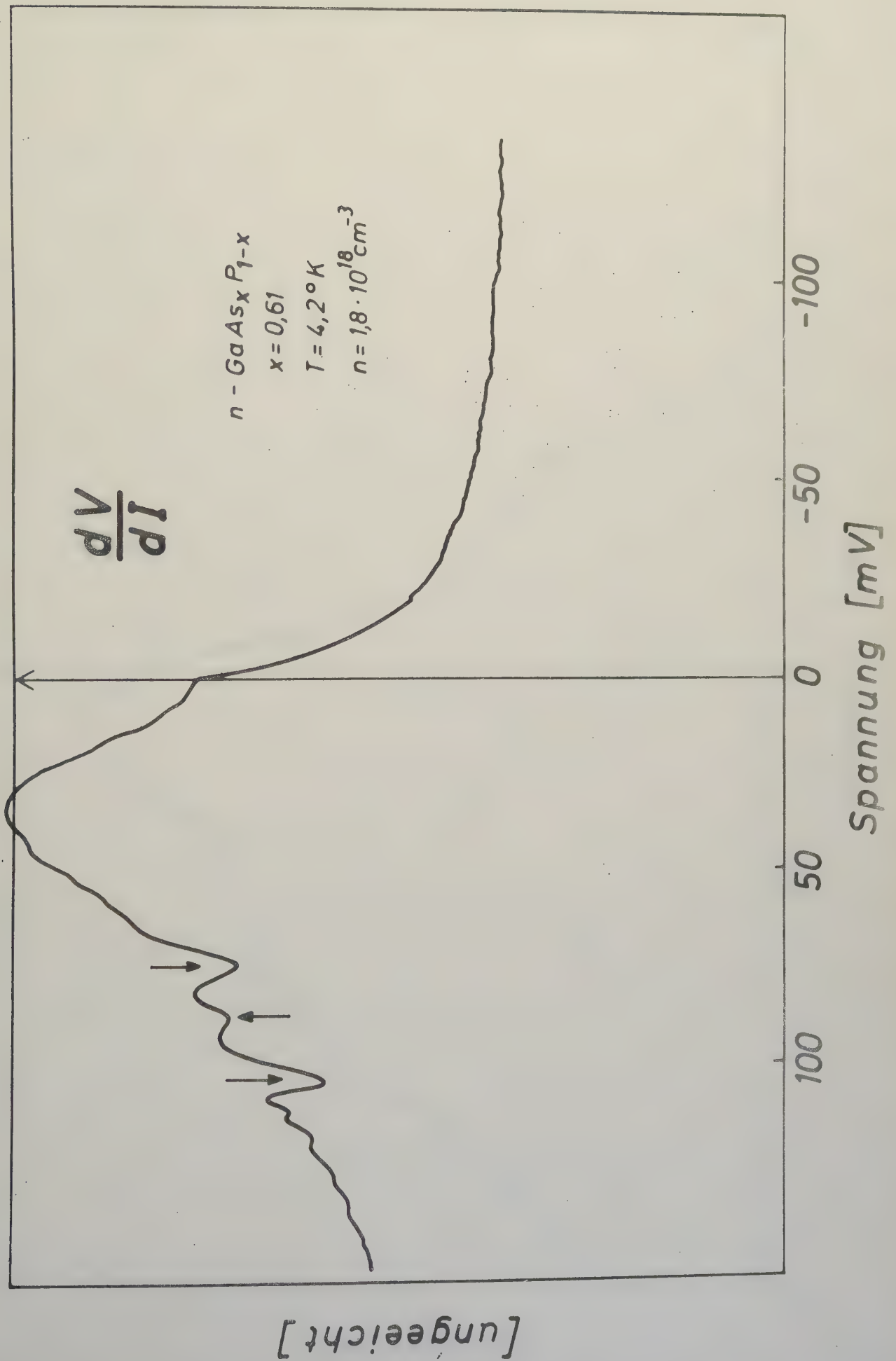


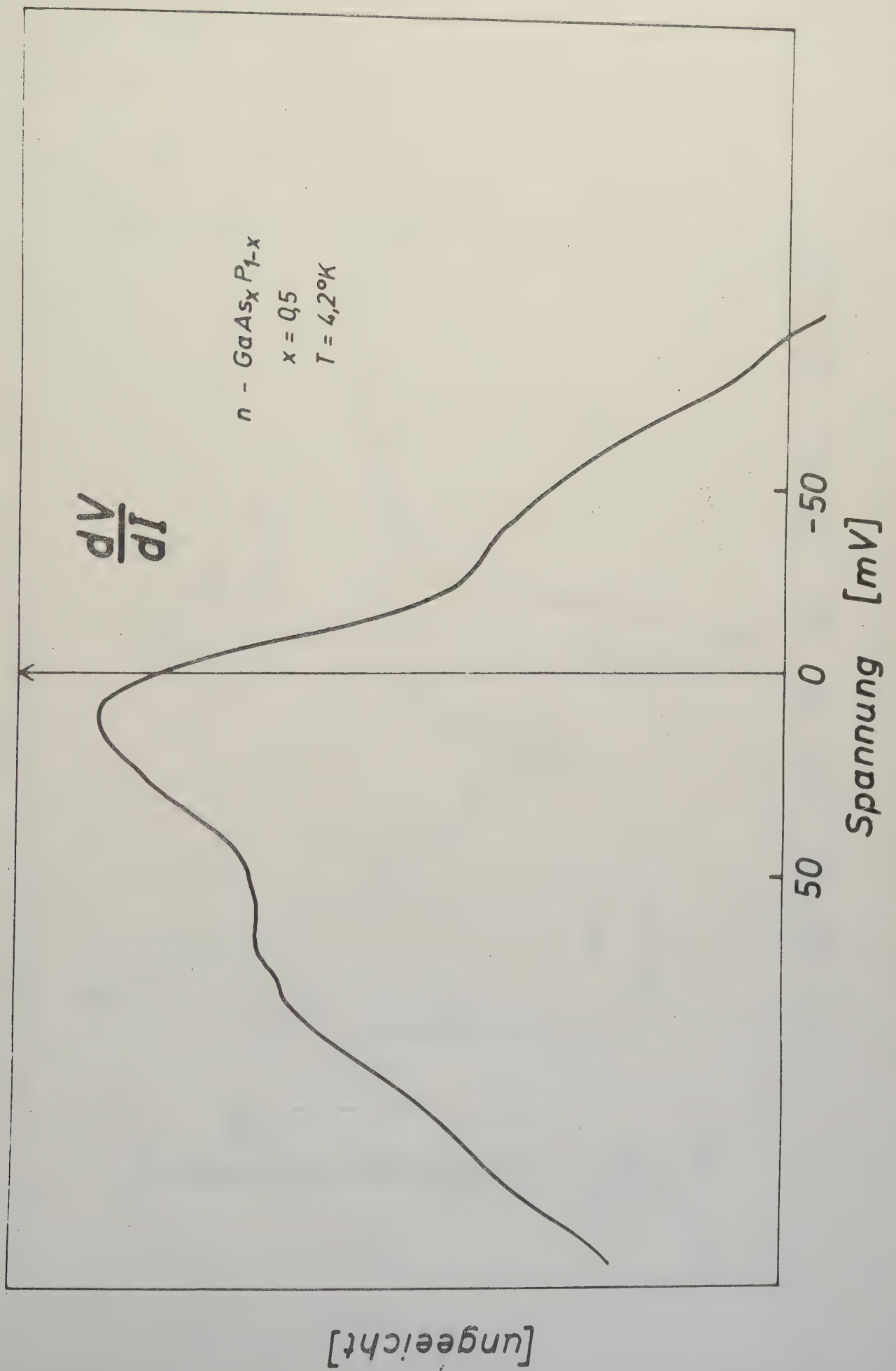


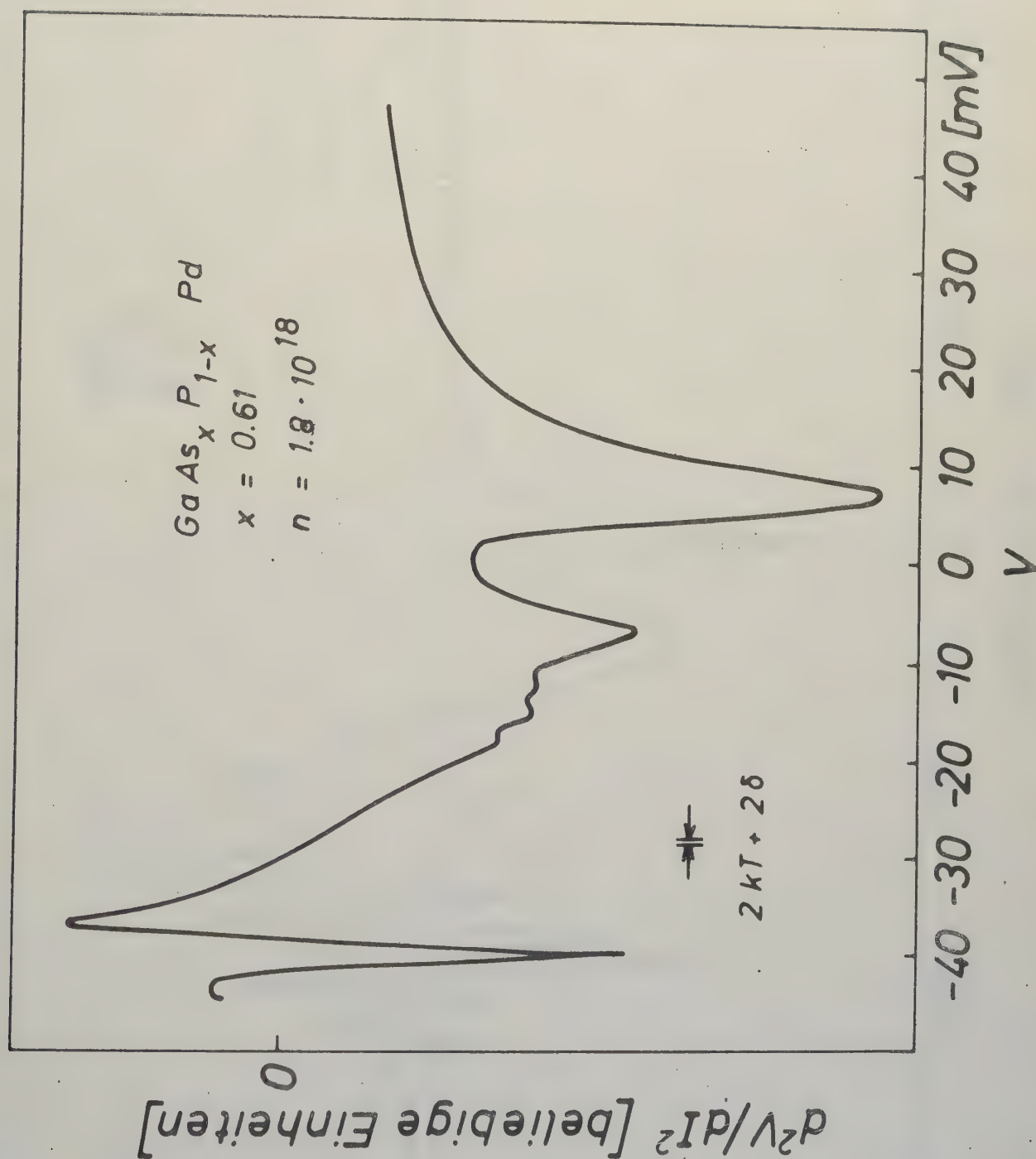


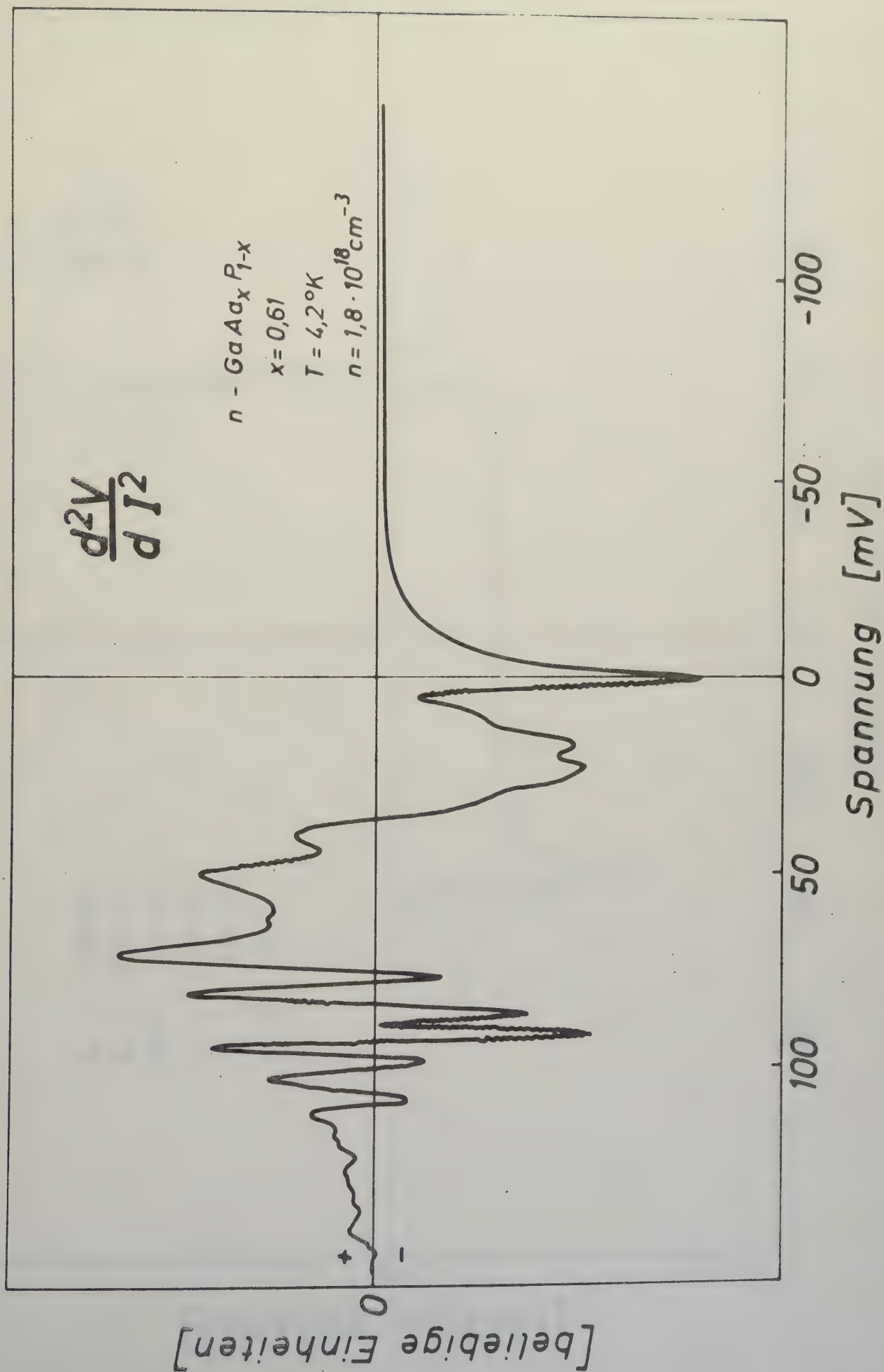












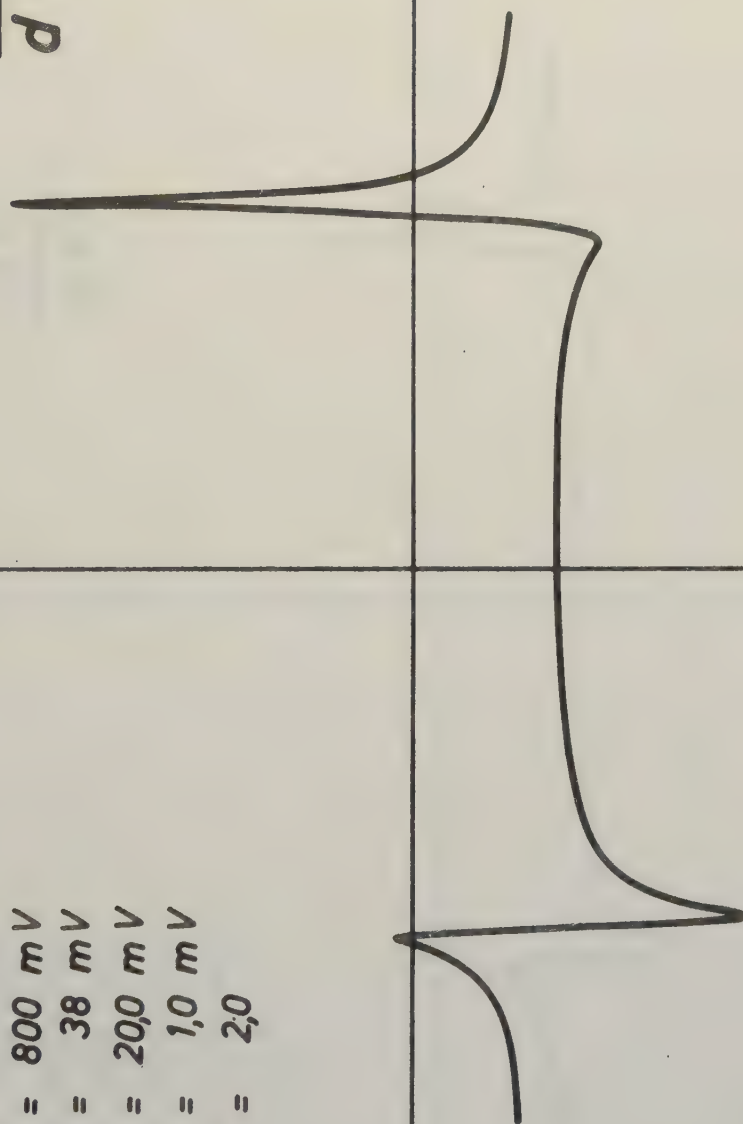
$$\begin{aligned}
 E_F &= 100 \text{ mV} \\
 E_0 &= 800 \text{ mV} \\
 \eta\omega &= 38 \text{ mV} \\
 E_S &= 20,0 \text{ mV} \\
 \Gamma &= 1,0 \text{ mV} \\
 \alpha &= 2,0
 \end{aligned}$$

$$\frac{d^2 I}{dV^2}$$

[beliebige Einheiten]

Spannung [mV]

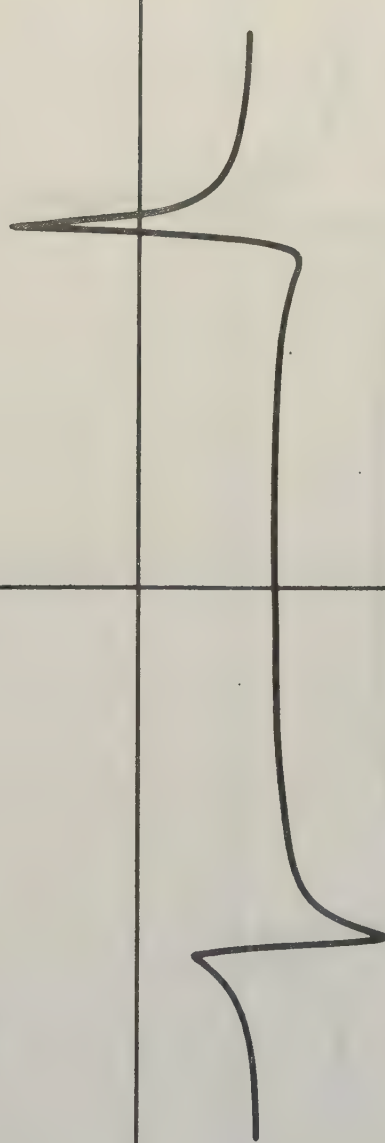
-60 -40 -20 0 20 40 60



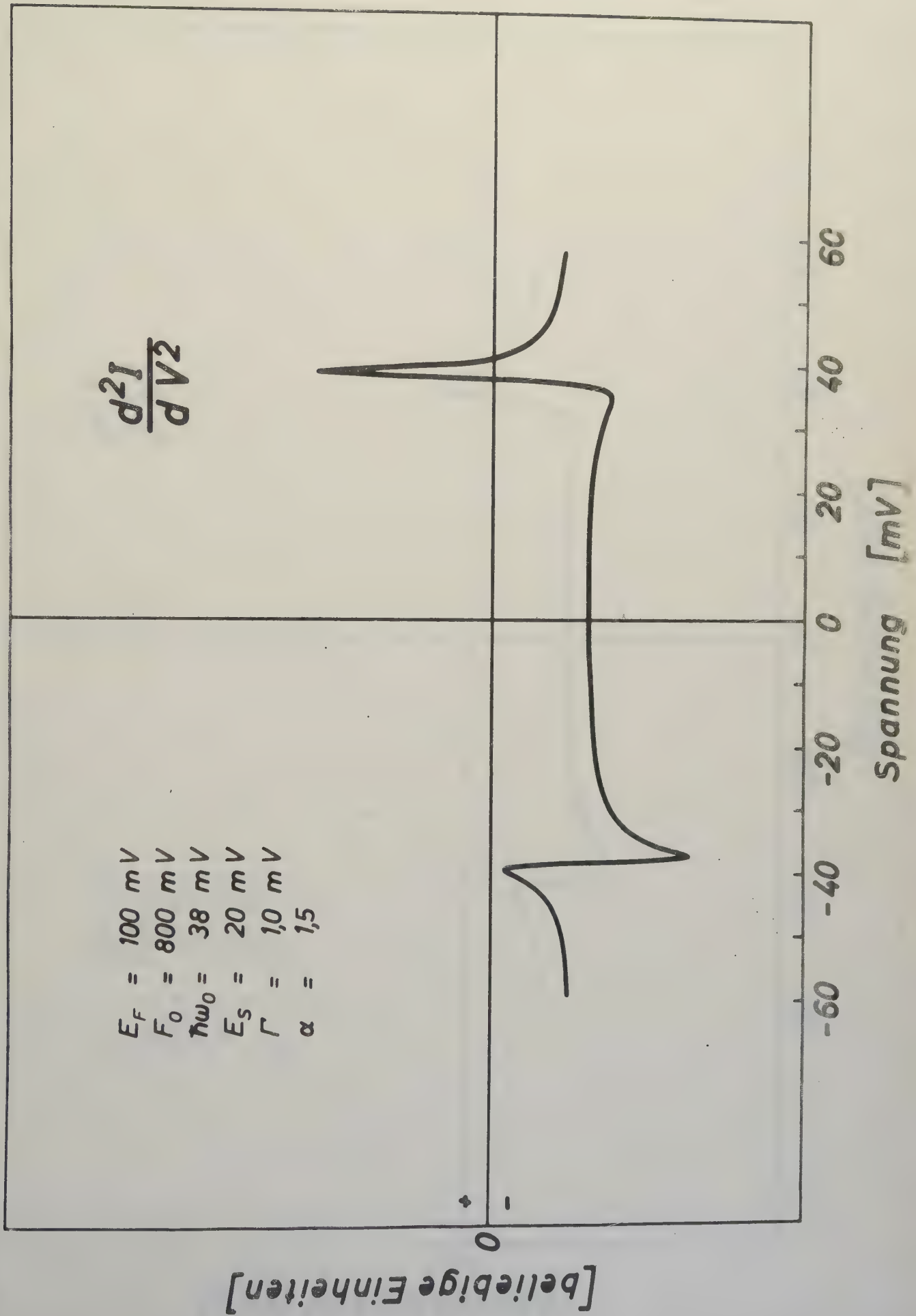
[beliebige Einheiten]

$$\begin{aligned}
 E_F &= 100 \text{ mV} \\
 E_0 &= 800 \text{ mV} \\
 \hbar\omega &= 38,0 \text{ mV} \\
 E_S &= 20,0 \text{ mV} \\
 \Gamma &= 1,0 \text{ mV} \\
 \alpha &= 1,0
 \end{aligned}$$

$$\frac{d^2 I}{dV^2}$$



Spannung [mV]

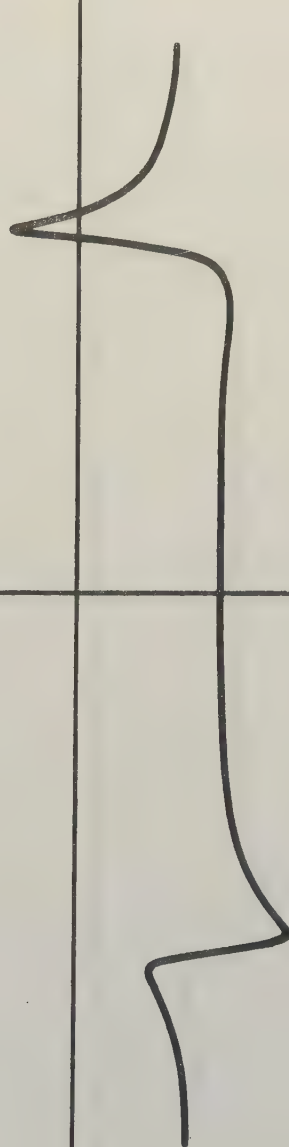


$$\frac{d^2 I}{dV^2}$$

$$\begin{aligned} E_F &= 100 \text{ mV} \\ E_0 &= 800 \text{ mV} \\ \hbar\omega_0 &= 38 \text{ mV} \\ E_S &= 20 \text{ mV} \\ \Gamma &= 2,0 \text{ mV} \\ \alpha &= 1,5 \end{aligned}$$

[beliebige Einheiten]

0
+



Spannung [mV]

$$\frac{d^2 I}{dV^2}$$

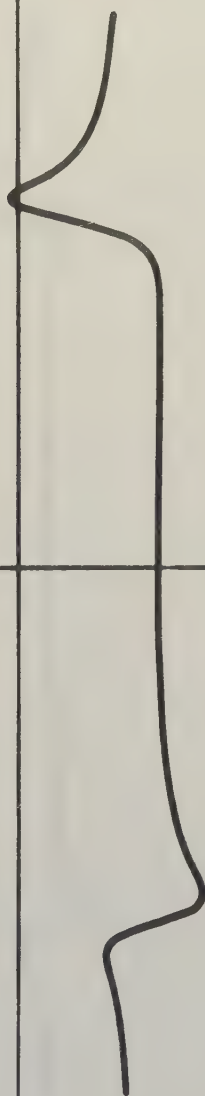
$$\begin{aligned} E_F &= 100 \text{ mV} \\ E_0 &= 800 \text{ mV} \\ \hbar\omega_0 &= 38 \text{ mV} \\ E_S &= 20 \text{ mV} \\ \Gamma &= 3,0 \text{ mV} \\ \alpha &= 1,5 \end{aligned}$$

[beliebige Einheiten]

Spannung [mV]

-60 -40 -20 0 20 40 60

0
+



$$\frac{d^2 I}{dV^2}$$

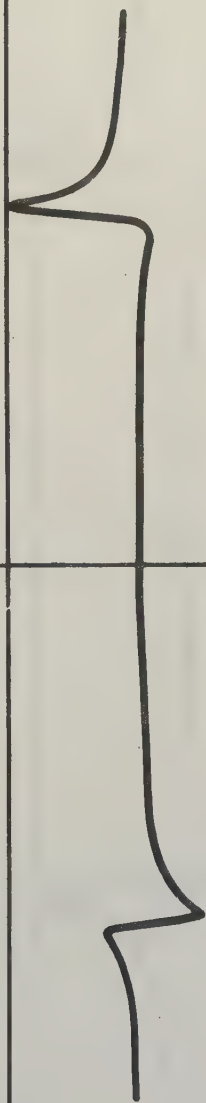
$$\begin{aligned} E_F &= 100 \text{ mV} \\ E_0 &= 800 \text{ mV} \\ \hbar\omega_0 &= 38,0 \text{ mV} \\ E_S &= 20,0 \text{ mV} \\ \Gamma &= 1,0 \text{ mV} \\ \alpha &= 0,5 \end{aligned}$$

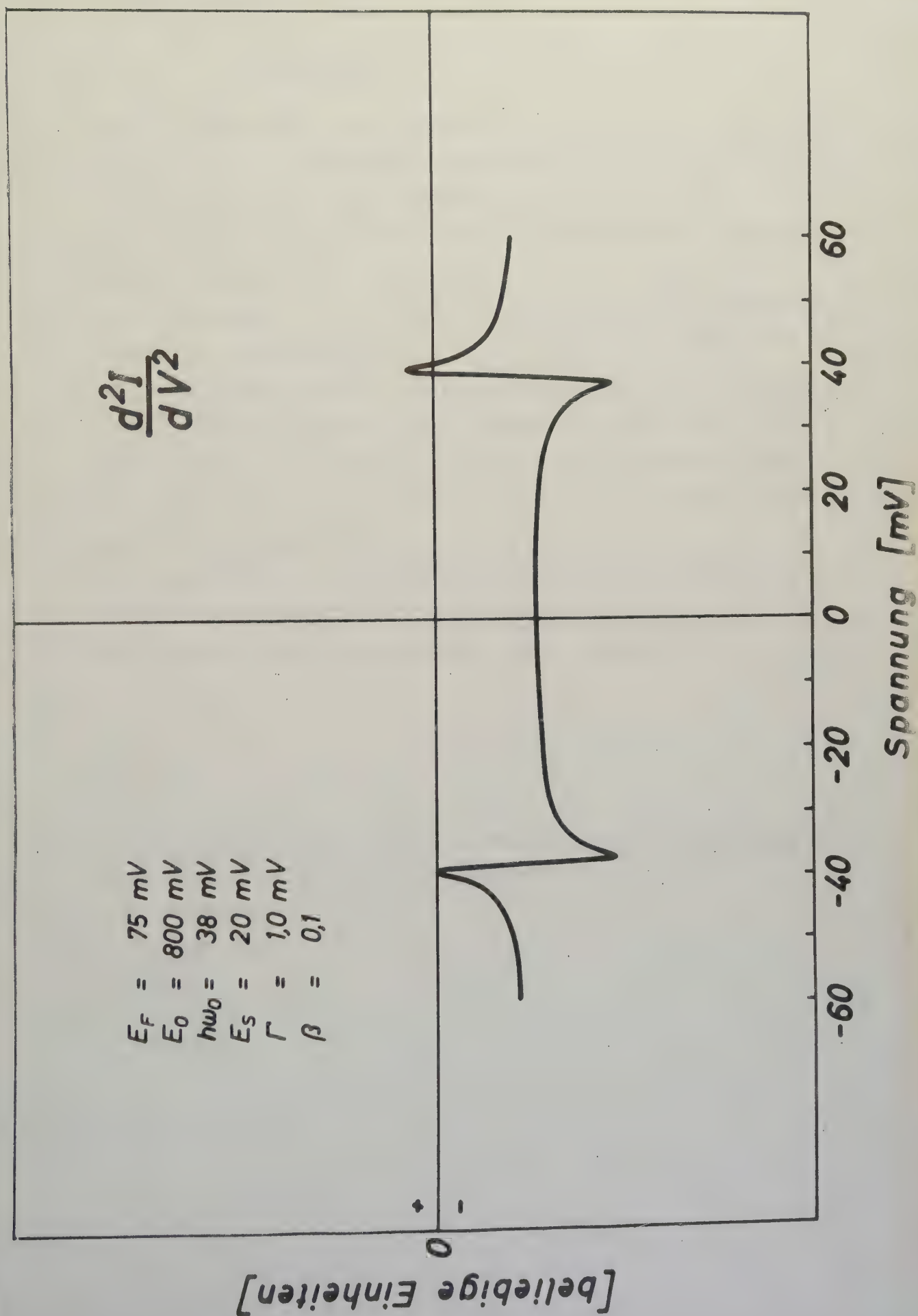
[beliebige Einheiten]

0
+

-60 -40 -20 0 20 40 60

Spannung [mV]





Lebenslauf

Am 11. November 1943 wurde ich als Sohn des Oberingenieurs Peter Thomas und seiner Frau Johanna geb. Locke in Frankfurt am Main geboren.

Die Volksschule besuchte ich in Salmünster-Bad Soden von 1950 bis 1954.

In den Jahren 1954 bis 1956 besuchte ich das Gymnasium zu Schlüchtern, anschließend das Helmholtz-Gymnasium zu Frankfurt am Main bis zum Abitur 1963.

Das im Sommersemester 1963 begonnene Studium der Psychologie brach ich nach einem Semester ab und wechselte nach Physik. In diesem Fach legte ich im Februar 1966 das Vordiplom ab. Im Jahre 1967 schloß ich die Ehe mit Frl. Gertraude Müller.

Meine Diplomarbeit fertigte ich unter der Leitung von Prof. Dr. H. J. Queisser in Frankfurt am Main an, wo ich am 24. Oktober 1968 die Diplom-Hauptprüfung ablegte. Seitdem bin ich Doktorand bei Prof. Queisser.

Meine akademischen Lehrer, denen ich meine Ausbildung verdanke, sind die Herren Professoren

H. J. Queisser

W. Martienssen

P. Fulde

G. Süßmann

J. Treusch

